THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin CARABATOS
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU DE Cu Cl, Si C, Cu_2O, Ag_2O et Cu-Zn

---

Soutenue le 11 mai 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. S. NIKITINE	Président
M. SIESKIND	Examinateur
F. GAUTIER	Examinateur
D. CRIBIER	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0006

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin CARABATOS
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DU RÉSEAU DE Cu Cl, Si C, Cu_2O, Ag_2O et Cu-Zn

---

Soutenue le 11 mai 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. S. NIKITINE	Président
M. SIESKIND	Examinateur
F. GAUTIER	Examinateur
D. CRIBIER	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS et MAITRES DE CONFERENCES des U.E.R.
RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, E. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
Mle M. PEREY	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale

.../...

Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie Biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique Nucléaire
R. CERF	T.	Physique Générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. FUCHS	T.	Mécanique Rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie Biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie Nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes Mathématiques de la Physique
E. DANIEL	T.	Physique Expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	T.T.P.	Chimie
H. DURANTON	T.T.P.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.P. SCHWING	T.T.P.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique Théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie

.../...

J. LUCAS ..... T.T.P. Géologie
J.J. THIEBOLD ..... P.S.C. Biologie Animale
G. GLAESER ..... T. Mathématiques
J.A. WEIL ..... P.S.C. Chimie Biologique
D. FOATA ..... T.T.P. Mathématiques
X. FERNIQUE ..... P.S.C. Mathématiques
F. GAUTIER ..... P.S.C. Physique
V. AVANISSIAN ..... T. Analyse Supérieure
F. LACROUTE ..... T. Biologie Végétale
J.P. EBERHART ..... P.S.C. Minéralogie
J.M. LEHN ..... P.S.C. Chimie
Cl. ROBERT ..... P.S.C. Physique
F. BECKER ..... P.S.C. Physique Mathématique
M. KAROUBI ..... P.S.C. Mathématiques
A. MICHEL ..... P.S.C. Mathématiques appliquées

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - B. BENJAMINOV (Chimie) - E. DADE (Math.) - H. DELLMANN (Physiol.) - H. HAKEN (Physique) - L. LEITE-LOPEZ (Physique) - M. VAN-REGENMORTEL (Botanique) - K.S. SPIEGLER (Chimie) - J. WALSCH (Math)

Maîtres de Conférences et Chargés d'enseignement :

M. GOUNOT ..... Botanique
J. DEHAND ..... Chimie Minérale
C. GODBILLON ..... Mathématiques
J. ROUX ..... Botanique
R. VOLTZ ..... Physique Théorique
A. MICHARD ..... Géologie
Y. BOULANGER ..... Chimie Biologique
J.P. BRETAGNOLLE ..... Mathématiques
J.J. RIEHL ..... Chimie
Cl. DELLACHERIE ..... Mathématiques
M. GROSMANN ..... Physique
M. DAIRE ..... Chimie Physique industr. et Sc. des Matériaux
G. DUNOYER de SEGONZAC ..... Géologie
E. BIANCO ..... Mathématiques
J. MARTINET ..... Mathématiques
J.P. JOUANOLOU ..... Mathématiques
Ph. ROPARTZ ..... Psycho-physiologie
Ph. RICHARD ..... Physiologie Animale

.../...

G. SOLLADIE ..... Chimie Organique
P. BENVENISTE ..... Physiologie Végétale

Maîtres de Conférences associés :

P. FELLNER ..... Biochimie
St. PINE ..... Chimie

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DU RESEAU DE CuCl, SiC, Cu_2O, Ag_2O et Cu-Zn

PLAN

Page

INTRODUCTION i

CHAPITRE I : Dynamique du réseau des cristaux ioniques et covalents, justification du " shell model " par la théorie de la liaison 1

I. [illegible] 1

II. Les équations du mouvement pour le " shell model " 4

a) Les variables et le Hamiltonien électronique .. 4

b) [illegible] 6

c) Les équations du mouvement pour les moments dipolaires 7

d) Les équations du mouvement des centres de masse des sous-cellules 10

CHAPITRE II : Les propriétés élastiques et diélectriques des cristaux à atomes polarisables 16

I. [illegible] 16

II. Séparation du champ électrique macroscopique . 16

III. Symétries des coefficients de l'équation du mouvement dans le cas des ondes longues 18

IV. Le développement en série pour les modes optiques 20

V. Les équations macroscopiques du mouvement, les constantes élastiques et le tenseur de constante diélectrique statique 24

VI. Le développement des ondes longues pour les vibrations optiques, tenseur de constante diélectrique optique 27

.../...

page

CHAPITRE III : Simplification des formules du " shell model " pour des cristaux à symétrie élevée 31

I. Chaque atome est un centre d'inversion 31
II. Cristaux " diagonalement cubiques " 31
III. Cristaux avec des symétries élevées..... 34
IV. Cristaux " diagonalement cubiques " avec deux atomes par cellule élémentaire 35
a) La polarisabilité optique 35
b) La polarisabilité statique 36
c) La constante piézoélectrique 37
d) Les constantes élastiques 39
e) La fréquence d'absorption infrarouge 40

CHAPITRE IV : Matrice dynamique pour la structure blende (ions polarisables). Considérations de symétrie 42

I. Introduction 42
II. Matrices de couplage entre ions (courte portée) 43
III. La matrice dynamique 46
IV. Forme réduite générale de la matrice dynamique pour des directions et des points de symétrie élevée 47
V. Expressions des quantités macroscopiques en fonction des paramètres du modèle 51
VI. Considérations de symétrie sur les vibrations optiquement actives pour la structure blende 54
a) Position générale du problème 54
b) Les vibrations actives de la structure blende 55

CHAPITRE V : Données expérimentales et calcul des courbes de dispersion du chlorure cuivreux (CuCl) et du carbure de silicium (SiC) 57

I. Données expérimentales pour le chlorure cuivreux 57

.../...

II. Données expérimentales par diffusion inélastique cohérente de neutrons thermiques 58
III. Détermination des paramètres du " shell model " pour le chlorure cuivreux (CuCl) . 60
IV. Calcul des courbes de dispersion. Densité des modes de CuCl 62
V. Modèle des ions déformables pour le chlorure cuivreux 62
VI. Conclusions sur le calcul pour le chlorure cuivreux 63
VII. Calcul des courbes de dispersion et de la densité des modes pour le carbure de silicium SiC 64

CHAPITRE VI : Matrice dynamique pour la structure cuprite dans l'approximation des ions rigides et de la charge effective. Etude des mécanismes à deux phonons 67

I. Introduction 67
II. Matrices de couplage entre ions (courte portée) 68
III. La matrice dynamique 69
IV. Forme réduite de la matrice dynamique au centre de la zone de Brillouin 70
V. Les mécanismes à deux phonons au centre de la zone de Brillouin 74

CHAPITRE VII : Calcul numérique pour l'oxyde cuivreux. Détermination des paramètres du modèle 77

I. Données expérimentales 77
II. Détermination des paramètres du modèle 78
III. Calcul des courbes de dispersion 80
IV. Conclusions 81
V. Calcul des courbes de dispersion de l'Argentite (Ag_2O) 82

.../...

Page

CHAPITRE VIII : Etude de la dynamique du réseau des phases
[illegible] 85
I. Introduction 85
II. Les phonons dans l'espace réciproque ... 86
a) Forme des matrices dynamiques 86
b) Les phonons dans les plans de symétrie .. 87
c) Phonons le long d'axes de symétrie 90
III. Détermination des paramètres du modèle 91
IV. Calcul des courbes de dispersion. Densi-
[illegible] 92
[illegible] 93

[illegible] 94

APPENDICE A1 : Champ coulombien dans un réseau de dipôles. Méthode d'Ewald et séparation du champ macroscopique 96

APPENDICE A2 : Propriétés de symétrie dans le groupe spatial T_d^2 ($\bar{4}3$ m) 105

APPENDICE A3 : Propriétés de symétrie du groupe spatial O_h^4 [illegible] 106

APPENDICE A4 : Principes de base de la spectroscopie neu-
[illegible] 111

APPENDICE A5 : Méthode d'extrapolation pour le calcul de la fonction de distribution des fréquences 116

APPENDICE A6 : Description de l'algorithme de Marquardt pour l'estimation de paramètres non linéaires par moindres carrés 123

APPENDICE A7 : Résumé de l'application de la théorie des groupes aux modes de vibration des cristaux dans l'espace réciproque 129

BIBLIOGRAPHIE

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur S. NIKITINE

Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide

Il nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse et nous a toujours manifesté la plus grande bienveillance,

En témoignage de notre respectueux attachement.

A NOTRE MAITRE ET DIRECTEUR SCIENTIFIQUE

Monsieur le Professeur M. SIESKIND

dont l'amitié nous a été précieuse au cours de l'élaboration de ce travail.

En témoignage de notre vive gratitude pour l'enseignement scientifique et moral qu'il nous a prodigué.

A NOTRE MAITRE

Monsieur D. CRIBIER

Docteur ès Sciences, Adjoint au
Chef des Services de Physique
Générale au C.E.A. de Saclay

qui a bien voulu nous réserver le meilleur accueil dans son laboratoire et qui a accepté de siéger dans ce Jury.

Avec l'expression de notre vive gratitude.

A NOTRE MAITRE

Monsieur le Professeur F. GAUTIER

qui nous a fait le grand honneur de siéger dans ce Jury de thèse.

Avec l'expression de notre vive reconnaissance.

A NOTRE AMI

Monsieur B. HENNION

Ingénieur Polytechnicien,
Chercheur au C.E.A.

grâce à qui une très grande partie de ce travail a été possible. Il a bien voulu nous faire profiter de sa très haute compétence scientifique et nous honorer de son amitié.

Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

A NOTRE AMI

Monsieur B. PREVOT

Docteur de Troisième Cycle,
Chercheur au C.N.R.S.

dont le précieux concours a toujours égalé sa compétence et son esprit critique.

En témoignage de reconnaissance et d'amitié.

A Monsieur H. BILZ

Professeur à l'Université de Munich

A Monsieur L. GENZEL

Professeur à l'Université de Stuttgart

A Monsieur R. HANSON

Professeur à l'Université d'Arizona

A Monsieur U. SCHRÖDER

Professeur à l'Université de Munich

A Monsieur M. NUSIMOVICI

Maître de Conférences à l'Université de Rennes

A Monsieur R. PICK

Maître de Conférences à l'Université de Paris

qui nous ont aidé par leurs précieux et avisé conseils pour la réalisation de ce travail,

en hommage de gratitude.

A Madame F. MOUSSA

Maître Assistant à l'I.U.T. de Cachan
Chercheur au C.E.A.

A Monsieur C. SCHWAB

Chargé de Recherche au C.N.R.S.

A Monsieur K. KUNC

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

A Monsieur W. PRETTL

Chercheur au Deutsche Forschungs gemeinschaft

A Monsieur R. KUENTZLER

Chargé de Recherche au C.N.R.S.

qui ont participé à la réalisation de ce travail,

en témoignage de reconnaissance.

A Madame J. JOSEPH .

en hommage de gratitude pour le dévouement et l'art dont elle a constamment fait preuve pour la réalisation dactylographique du texte.

A Monsieur P. JAMBOIS

en expression de reconnaissance pour la perfection des dessins et des clichés photographiques qu'il a si soigneusement réalisés.

A tous les Ingénieurs et Techniciens des Services de
Cristallogénèse et de Mécanique du Laboratoire de Spectroscopie

grâce auxquels la réalisation du
présent travail a été possible,
en témoignage de remerciements.

INTRODUCTION

La recherche des fréquences propres et des modes normaux de vibration des cristaux a été considérée comme un problème de première importance depuis les débuts de la physique du solide.

La complexité de ce problème réside dans le très grand nombre de degrés de liberté intervenant dans les mouvements des ions du cristal. Il a donc été nécessaire de recourir à des approximations et de rechercher les modes normaux de vibration d'un modèle correspondant d'une manière aussi réaliste que possible au cristal réel.

Il y a deux manières de considérer le problème. La première et la plus ancienne est celle où l'on fait un certain nombre d'approximations afin d'exprimer la séparation du Hamiltonien du cristal en deux parties dont l'une intéresse uniquement les noyaux et leurs déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Dans cette façon de faire, on ne part pas directement des premiers principes mais on cherche à adapter un certain nombre de paramètres aux données macroscopiques expérimentales. Le modèle le plus utilisé pour des cristaux non métalliques est le modèle de la coquille ou " shell model ". Il découle de la justification quantique des équations du mouvement des ions[61,96]. A partir du moment où il a été possible de mesurer les courbes de dispersion des modes normaux à l'aide de la diffusion inélastique de neutrons lents, plusieurs éléments métalliques et non métalliques ainsi que des composés ont été étudiés, en particulier le germanium par Brockhouse et Iyengar[5] et l'iodure de sodium par Woods, Cochran et Brockhouse[6]. Herman[7] a montré que si l'on utilise le modèle des ions rigides[1] il est nécessaire d'introduire des interactions à courte portée jusqu'aux 5-ièmes voisins afin de reproduire les données expérimentales pour le germanium. Dans ces conditions, le modèle emploie 15 paramètres arbitraires et indépendants, mais l'accord obtenu a une signification physique contestable. La première version du " shell model " par Cochran[9] n'emploie que

deux paramètres à courte portée et l'accord avec l'expérience est déjà très satisfaisant.

La deuxième manière consiste à calculer la fonction de susceptibilité diélectrique à partir des premiers principes[97], moyennant bien sûr un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. A l'aide de cette fonction on tente de calculer directement les paramètres de couplage des ions du cristal. Cette méthode a l'avantage de partir des premiers principes mais elle présente un inconvénient par les très longs calculs nécessaires. Lorsque les hypothèses simplificatrices sont trop sévères, elles mènent à des écarts trop considérables par rapport aux spectres mesurés.

Comme au stade actuel des connaissances, la première méthode donne des résultats beaucoup plus proches de la réalité expérimentale, nous nous limiterons à celle-ci.

Afin de pouvoir définir la dynamique du réseau des cristaux que nous avons envisagés, il fallait posséder un certain nombre de données expérimentales. Nous avons donc été amenés à effectuer des expériences de réflexion et d'absorption infrarouge, de diffusion Raman ainsi que de diffusion inélastique de neutrons thermiques[19,20,36,66,67,71à81].

Le présent travail concerne trois types de cristaux :

- Le chlorure cuivreux (CuCl) présentant un caractère relativement ionique pour lequel l'application du " shell model " a été nécessaire, afin de traduire les courbes de dispersion que nous avons mesurées par diffusion inélastique de neutrons[81]. Ayant élaboré le modèle pour la symétrie de CuCl (type blende), nous avons étendu le calcul à la variété cubique du carbure de silicium (SiC) possédant la même symétrie.

- L'oxyde cuivreux (Cu_2O), cristal assez fortement covalent, pour lequel le modèle des ions rigides s'est avéré suffisant pour la description de la dynamique du réseau. La préparation de monocristaux de dimensions suffisantes pour des mesures de diffusion inélastique de neutrons est particulièrement difficile, et de plus, les courbes de dispersion présentent un nombre élevé (18) de branches ; ces mesures n'ont donc pas été effectuées. Nous avons pu étudier le spectre d'absorption et de

réflexion infrarouge[19,20,76,78à80] ; nous avons aussi effectué une étude préliminaire de la diffusion Raman, mais pour la comparaison avec les calculs, nous avons considéré les mesures de Reydellet[25].

L'argentite (Ag_2O) ayant la même structure que la cuprite (Cu_2O), nous avons aussi effectué le calcul des courbes de dispersion pour ce composé en nous basant sur des mesures réalisées par différents auteurs[92à95]. Ce calcul nous a permis de déduire les valeurs théoriques des constantes élastiques d'Ag_2O, et de comparer la dynamique du réseau de ce composé à celle de la cuprite.

- Le troisième type de cristaux que nous avons considéré concerne les alliages métalliques ; nous avons effectué le calcul des courbes de dispersion et de la densité des modes pour les phases α et β de Cu-Zn. Dans ce cas, il n'était pas nécessaire de considérer un modèle d'ions polarisables et l'on pouvait négliger l'interaction coulombienne, exprimée sous forme de forces à longue portée, à cause de l'effet d'écran dû aux électrons de conduction de l'alliage.

L'étude théorique de la dynamique du réseau de ces différents cristaux a exigé l'emploi de techniques d'analyse numérique et l'utilisation d'ordinateurs. En appendice, seront exposées brièvement certaines méthodes employées.

Pour chaque type de cristal nous donnons une brève analyse des modes de vibrations par la théorie des groupes. Les informations plus précises sur les groupes de symétrie de CuCl et de Cu_2O sont données en appendices.

Suivant l'usage adopté dans toute la littérature concernant ce domaine d'études, nous utiliserons le système d'unités électrostatiques C.G.S.

CHAPITRE I

DYNAMIQUE DU RESEAU DES CRISTAUX IONIQUES ET COVALENTS JUSTIFICATION DU " SHELL MODEL " PAR LA METHODE DE COWLEY

I. INTRODUCTION

Dans la théorie de Born et v. Karman de la dynamique du réseau[1], le mouvement des noyaux est entièrement déterminé par un potentiel effectif qui dépend seulement des coordonnées des noyaux. Ce potentiel est ensuite développé en série de puissances des déplacements $\vec{u}(^{\ell}_{K})$ ($\vec{u}$ = le vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre du K-ième noyau, $1 < K < n$, dans la ℓ-ième cellule élémentaire) :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \ldots$$

Si les noyaux occupent leur position d'équilibre (caractérisé par l'indice (0)) dans le réseau au repos, le terme de premier ordre s'annule identiquement ; le terme de second ordre s'écrit :

$$\Phi_2 = \sum_{\substack{K\ell\alpha \\ K'\ell'\beta}} u_\alpha(^{\ell}_{K}) \cdot \Phi_{\alpha\beta}(^{\ell\ell'}_{KK'}) \cdot u_\beta(^{\ell'}_{K'})$$

où

$$\Phi_{\alpha\beta}(^{\ell\ell'}_{KK'}) = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(^{\ell}_{K}) \partial u_\beta(^{\ell'}_{K'})}\right]_{(o)}$$

$\Phi_{\alpha\beta}(^{\ell\ell'}_{KK'})$ est la composante suivant 0α de la force qui s'exerce sur l'atome $(^{\ell}_{K})$ à la suite du déplacement de l'atome $(^{\ell'}_{K'})$ d'une longueur unité dans la direction 0β. La force agissant sur le noyau $(^{\ell}_{K})$ est alors donnée par la somme :

$$\sum_{K'\ell'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(^{\ell\ell'}_{KK'}) \cdot u_\beta(^{\ell'}_{K'})$$

Nous allons envisager différents modèles permettant de donner des expressions explicites pour les constantes de force.

1) Modèle des Ions Rigides (Born[1], Kellermann[14]).

Dans une première étape on tient compte des interactions répulsives à courte portée et des interactions coulombiennes entre ions sans faire intervenir la déformation des nuages électroniques de valence. C'est le modèle des ions rigides.

La somme exprimant la force agissant sur le noyau $(\overset{\varkappa}{K})$ converge lentement, sous certaines conditions, pour des cristaux ioniques, à cause de la nature à longue portée des forces coulombiennes. Cependant, Born et Thompson[2] ont pu transformer cette somme en deux nouvelles sommes rapidement convergentes, à l'aide de la transformation d'Ewald[3] . L'une de ces deux sommations s'effectue dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque.

En plus des coefficients coulombiens à longue portée, il faut aussi considérer des interactions de répulsion à courte portée traduites par l'introduction de nouveaux paramètres arbitraires (mais satisfaisant les propriétés de symétrie du cristal). Ces paramètres sont choisis de manière à reproduire au mieux les données expérimentales.

Lorsque le vecteur d'onde $\vec{y}$ des quanta de vibration est petit devant l'inverse des dimensions de la cellule élémentaire du réseau, ce dernier peut être représenté par un continuum polarisé présentant un champ électrique macroscopique analogue au champ dépolarisant. Huang[4] a donné une méthode pour séparer ce champ macroscopique du reste de l'interaction coulombienne et a levé l'indétermination concernant les sommes dont la convergence est assurée sous certaines conditions lorsque le vecteur d'onde $\vec{y}$ tend vers zéro.

La théorie de Born[1] fut la première théorie qui, appliquée à l'étude des vibrations du réseau, fournit des résultats convenables. Actuellement, il est clair que tout modèle négligeant la polarisabilité électronique des atomes constitutifs du cristal n'est pas réaliste, sauf pour certains cristaux particuliers fortement covalents.

2) Modèle de la coquille ou " Shell Model ".

Dans cette deuxième étape, on tient compte des interactions à courte portée et des interactions coulombiennes entre ions mais on fait aussi intervenir la déformation des nuages électroniques de valence. Le travail de Lyddane et Herzfeld[8] a montré qu'il n'est pas suffisant de tenir compte uniquement de la polarisabilité des ions dans le champ électrique provenant des vibrations du réseau. Un bien meilleur accord avec les données expérimentales a été obtenu en représentant les électrons de la couche externe d'un ion par une " coquille " couplée aux " coeurs " des ions et aux " coquilles " des ions voisins. Ce modèle initialement proposé par Dick et Overhauser[10] pour la théorie des constantes diélectriques, est basé sur des arguments de mécanique quantique ; il a une signification physique plus satisfaisante. La nouvelle expression du potentiel ϕ_2 contiendra des interactions à courte portée du type " coeur "-" coeur ", " coquille "-" coquille " et " coeur "-" coquille ". On s'aperçoit maintenant que l'approximation de Born-Kellermann consiste à négliger les interactions du type " coeur "-" coquille " et " coquille "-" coquille ".

En utilisant des interactions à courte portée se limitant aux seuls premiers voisins, Cochran[9] et Woods et al.[6] ont montré que ce modèle donne de très bons résultats pour les courbes de dispersion de NaI, Ge, etc... Les paramètres arbitraires ont été fixés uniquement à partir de données macroscopiques telles que les constantes élastiques et diélectriques.

Nous utiliserons la théorie du " shell model " pour interpréter les résultats expérimentaux de CuCl et SiC. Dans le paragraphe suivant nous exposerons une justification quantique des équations du mouvement d'après la méthode de Cowley[61]. Les hypothèses fondamentales sont les suivantes :

1. L'approximation adiabatique : quand les noyaux se déplacent, la fonction d'onde électronique se déforme continûment et les électrons ne subissent pas de transition d'un état à un autre.

2. L'approximation électrostatique : l'interaction coulombienne électrique est traitée sous forme de fonction potentielle scalaire. On ne considère pas l'interaction électromagnétique exprimée par les équations de Maxwell (voir appendice A1).

3. Les fréquences des modes normaux de vibration sont très différentes des fréquences caractéristiques des transitions électroniques.

4. Le Hamiltonien perturbé du cristal, dû au mode normal, est développable en somme de termes associés aux déplacements des centres des cellules élémentaires du cristal, plus une somme de termes associés aux moments dipolaires électriques des cellules. Les termes multipolaires d'ordre supérieur à deux sont négligés.

Ces hypothèses donnent également les limites de validité du modèle.

Notons enfin que dans toute la suite de ce chapitre nous ferons constamment appel au théorème de l'équivalence reliant le formalisme de la mécanique quantique à celui de la mécanique classique.

II. LES EQUATIONS DU MOUVEMENT POUR LE " SHELL MODEL "

a) Les variables et le Hamiltonien électronique

Les éléments du cristal sont les sous-cellules, c'est-à-dire l'ensemble formé par un noyau et le cortège des électrons qui lui sont associés ; ce choix permet de déduire des relations générales sans être obligé de préciser les fonctions d'onde des électrons[12]. Si $\vec{R}(^{\ell}_{K})$ sont les coordonnées des noyaux, $\vec{\rho}(^{\ell}_{K})$ les coordonnées des centres de masse des sous-cellules et si M_K est la masse du K-ième type de noyau, m étant la masse de l'électron, l'équation du barycentre de la sous-cellule hors de sa position d'équilibre s'écrit :

$$\vec{\rho}(^{\ell}_{K}) \cdot \left[M_K + m \cdot \sum_{i=1}^{N_e} \gamma(^{\ell}_{K};\vec{r}_i) \right] = M_K \cdot \vec{R}(^{\ell}_{K}) + m \sum_{i=1}^{N_e} \vec{r}_i \cdot \gamma(^{\ell}_{K};\vec{r}_i)$$

où $\vec{r}_i$ est le vecteur position du i-ème électron et N_e le nombre d'électrons de la sous-cellule ; $\gamma(^{\ell}_{K};\vec{r}_i)$ est défini comme suit :

$$\gamma(^{\ell}_{K};\vec{r}_i) = \begin{cases} 1 \text{ si } \vec{r}_i \text{ est dans la sous-cellule } (^{\ell}_{K}) \\ 0 \text{ autrement} \end{cases}$$

En vue de l'établissement des équations du mouvement,

cette transformation permet d'utiliser les coordonnées des centres de masse des sous-cellules au lieu de celles des noyaux. Elle nous évite le calcul de la force appliquée sur le noyau $(\overset{\ell}{K})$ due au dipôle de la même cellule.

Les coordonnées des électrons peuvent s'écrire :

$$\vec{r}_i = \sum_{K\ell} \vec{\rho}(\overset{\ell}{K}) . \gamma(\overset{\ell}{K};\vec{r}_i) + \sum_{K\ell} \vec{r}(\overset{\ell}{iK}) . \gamma(\overset{\ell}{K};\vec{r}_i)$$

où $\vec{r}(\overset{\ell}{iK}) = \vec{r}_i - \vec{\rho}(\overset{\ell}{K})$ est le vecteur position du i-ème électron par rapport au centre de masse de la sous-cellule $(\overset{\ell}{K})$.

Le Hamiltonien total du système d'électrons peut s'écrire sous forme de développement :

$$H = H^{(o)} + H^{(1)} + H^{(2)} + \ldots \qquad (I.2.1)$$

où $H^{(o)}$ est le Hamiltonien non perturbé, égal à la somme de l'énergie cinétique des électrons d'une part, de l'énergie de Coulomb $U^{(o)}$ des électrons et des noyaux d'autre part, quand les centres de masse des sous-cellules sont à leur position d'équilibre. La fonction d'onde se développe aussi en :

$$\psi = \psi^{(o)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \ldots \qquad (I.2.2)$$

La perturbation au premier ordre $H^{(1)}$ est la somme du changement causé par les déplacements $\vec{u}(\overset{\ell}{K})$ des centres de masse et d'un terme dû à la distortion des fonctions d'onde électroniques dans la cellule. Si l'on suppose que $U^{(o)}$ peut être exprimée sous forme de fonction potentielle scalaire (approximation électrostatique dans laquelle on néglige l'effet de retard de l'onde électromagnétique dans le cristal provoqué par les vibrations), le changement du Hamiltonien peut être exprimé sous forme de somme de dipôles sur les sous-cellules. Le " shell model " correspond à cette approximation dipolaire et le Hamiltonien $H^{(1)}$ se développe alors au premier ordre en $\vec{u}$ et $\vec{q}$:

$$H^{(1)} = \sum_{iK} \vec{U}(\overset{i}{K}) . \vec{u}(\overset{\ell}{K}) + \sum_{K} \vec{Q}(\overset{\ell}{K}) . \vec{q}(\overset{\ell}{K}) \qquad (I.2.3)$$

où $$\dot{Q}\left(^{\ell}_{K}\right) = \frac{\partial U^{(o)}}{\partial q\left(^{\ell}_{K}\right)}$$

Le moment dipolaire électrique non perturbé de la sous-cellule $\left(^{\ell}_{K}\right)$ s'écrit alors :

$$\int \psi^{(o)*}.\vec{D}\left(^{\ell}_{K}\right).\psi^{(o)}d\tau$$

où $$\vec{D}\left(^{\ell}_{K}\right) = e.\sum_{i=1}^{N_e} \vec{r}\left(^{\ell}_{iK}\right).\gamma\left(^{\ell}_{K};\vec{r}_i\right)$$

Dans ces conditions, les variations des moments dipolaires au premier ordre sont données par :

$$\vec{q}\left(^{\ell}_{K}\right) = \int\left[\psi^{(1)*}.\vec{D}\left(^{\ell}_{K}\right).\psi^{(o)} + \psi^{(o)*}.\vec{D}\left(^{\ell}_{K}\right).\psi^{(1)}\right]d\tau \qquad (I.2.4)$$

b) La fonction d'onde

Exprimons les variables $u\left(^{\ell}_{K}\right)$ et $q\left(^{\ell}_{K}\right)$ sous la forme d'ondes planes réelles :

$$\vec{u}\left(^{\ell}_{K}\right) = \vec{u}_K.\exp\left[-i\omega t+2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right] + \vec{u}^*_K.\exp\left[i\omega t-2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right]$$

$$\vec{q}\left(^{\ell}_{K}\right) = \vec{q}_K.\exp\left[-i\omega t+2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right] + \vec{q}^*_K.\exp\left[i\omega t-2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right] \qquad (I.2.5)$$

$\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)$ étant la position d'équilibre du centre de masse de la sous-cellule et $\vec{\rho}\left(^{\ell}_{K}\right) = \vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right) + \vec{u}\left(^{\ell}_{K}\right)$, ω est la pulsation de l'onde progressive des vibrations.

Si l'on substitue les relations (I.2.5) dans (I.2.3) on trouve :

$$H^{(1)} = h^{+}.e^{-i\omega t} + h^{-}.e^{i\omega t} \qquad (I.2.6)$$

où $$h^{+} = \sum_{\ell K} \dot{U}\left(^{\ell}_{K}\right).\vec{u}_K\exp\left[2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right] + \dot{Q}\left(^{\ell}_{K}\right).\vec{q}_K\exp\left[2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o\left(^{\ell}_{K}\right)\right] \qquad (I.2.7)$$

et $$h^{+} = (h^{-})^{*}$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps peut s'écrire au premier ordre d'approximation, sous la forme :

$$i\hbar.\frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial t} - H^{(o)}.\psi^{(1)} = H^{(1)}.\psi^{(o)} \qquad (I.2.8)$$

Si l'on écrit $\psi^{(o)}$ (ou $|o\rangle$) sous la forme d'une solution stationnaire :

$$\psi^{(o)} = \psi^{(o)}.\exp(-i\omega_o t) \quad , \quad h\omega_o = E_o$$

et si l'on porte l'équation (I.2.6) dans (I.2.8) on a :

$$i\hbar.\frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial t} - H^{(o)}.\psi^{(1)} = \exp[-i(\omega+\omega_o)t]h^{+}.\psi^{(o)} + \exp[i\ (\omega_o-\omega)t]\cdot h^{-}.\psi^{(o)} \qquad (I.2.9)$$

On peut alors développer la fonction $\psi^{(1)}$ en termes de fonctions propres du Hamiltonien non perturbé $H^{(o)}$:

$$\psi^{(1)} = \sum_j a_j.\psi_j.\exp(-i\omega_j t) \quad , \quad h\omega_j = E_j$$

et la solution de (I.2.9) est alors donnée par :

$$\psi^{(1)} = \sum_j \left[\frac{\exp[-i(\omega_o+\omega)t]}{h(\omega_o+\omega-\omega_j)} \langle j|h^{+}|o\rangle + \frac{\exp[-i(\omega_o-\omega)t]}{h(\omega_o-\omega-\omega_j)} \langle j|h^{-}|o\rangle \right] \psi_j \qquad (I.2.10)$$

sous réserve que les fréquences ω ne soient pas voisines des fréquences caractéristiques des transitions électroniques $|\omega_o-\omega_j$.

c) Les équations du mouvement pour les moments dipolaires

Les dérivées de $U^{(o)}$ par rapport aux moments dipolaires électriques $\vec{q}(\frac{\ell}{K})$ sont les forces conjuguées à ces moments dipolaires. Malgré le fait qu'elles ont des dimensions de champ

électrique, elles ne donnent pas naissance au champ coulombien " excitateur " dans le sens de Born et Huang[1]. Rappelons que le champ " excitateur " est le champ créé en un point $(\overset{\ell}{K})$ du réseau par tous les dipôles autres que celui situé en $(\overset{\ell}{K})$ (voir appendice A1). Ces forces contiennent l'interaction à courte portée sur le moment dipolaire et l'interaction coulombienne à longue portée. Dans l'équivalent classique, la " force " totale $\mathcal{F}(\overset{\ell}{K})$ sur le moment dipolaire $(\overset{\ell}{K})$ est donnée par :

$$\mathcal{F}(\overset{\ell}{K}) = -\int \psi^* \frac{\partial U^{(o)}}{\partial \vec{q}(\overset{\ell}{K})} \cdot \psi d\tau \equiv -\int \psi^* \vec{Q}(\overset{\ell}{K}) \cdot \psi d\tau \qquad \text{(I.2.11)}$$

Si l'on tient compte de la condition d'équilibre pour l'état non perturbé et si l'on développe au premier ordre les facteurs de l'intégrant, l'équation (I.2.11) devient :

$$\mathcal{F}(\overset{\ell}{K}) = -\int \Big| \psi^{(o)*} \cdot \vec{Q}(\overset{\ell}{K}) \cdot \psi^{(1)} + \psi^{(1)*} \cdot \vec{Q}(\overset{\ell}{K}) \cdot \psi^{(o)} + \psi^{(o)*} \cdot \sum_{\ell' K'} \Big[\vec{W}(\overset{\ell\ell'}{KK'}) \cdot \vec{u}(\overset{\ell'}{K'}) + \vec{Q}(\overset{\ell\ell'}{KK'}) \cdot \vec{q}(\overset{\ell'}{K'}) \Big] \cdot \psi^{(o)} \Big| d\tau \qquad \text{(I.2.12)}$$

où $$\vec{W}(\overset{\ell\ell'}{KK'}) = \frac{\partial^2 U^{(o)}}{\partial \vec{q}(\overset{\ell}{K}) \cdot \partial \vec{u}(\overset{\ell'}{K'})}$$

et $$\vec{Q}(\overset{\ell\ell'}{KK'}) = \frac{\partial^2 U^{(o)}}{\partial \vec{q}(\overset{\ell}{K}) \cdot \partial \vec{q}(\overset{\ell'}{K'})}$$

On développe la force conjuguée sous forme d'ondes planes :

$$\mathcal{F}(\overset{\ell}{K}) = \mathcal{F}_K \exp\Big[-i\big(\omega t - 2\pi \vec{\nu} \cdot \vec{x}_o(\overset{\ell}{K})\big)\Big] + \mathcal{F}_K^* \exp\Big[i\big(\omega t - 2\pi \vec{\nu} \cdot \vec{x}_o(\overset{\ell}{K})\big)\Big]$$

Si l'on introduit l'équation (I.2.10) et cette forme de $\mathcal{F}$ dans

l'équation (I.2.12) et si l'on identifie les termes de même dépendance en t, on trouve :

$$-\mathcal{F}_K \exp\left[2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(\overset{\ell}{K})\right] = \langle o|\vec{Q}(\overset{\ell}{K})Lh^+|o\rangle + \langle o|(h^-)^* L^* (\vec{Q}(\overset{\ell}{L}))^*|o\rangle$$

$$-\hbar\omega\left[\langle o|\vec{Q}(\overset{\ell}{K})Mh^-|o\rangle - \langle o|(h^+)^* M^* (\vec{Q}(\overset{\ell}{K}))^*|o\rangle\right] \qquad \text{(I.2.13)}$$

où $L = \left[E^{(o)} - H^{(o)}\right]M$ et $M = \left\{\left[E^{(o)} - H^{(o)}\right]^2 - \hbar^2\omega^2\right\}^{-1}$ sont des matrices. Mais d'après Pekar[13], l'état fondamental peut être considéré comme non dégénéré et par ailleurs $\psi^{(o)}$ est réelle ; par suite on peut montrer que :

$$\vec{Q}(\overset{\ell}{K}) = \vec{Q}(\overset{\ell}{K})^* \quad , \quad L^* = L \quad , \quad M^* = M \text{ et } (h^+)^* = h^-$$

de sorte que l'équation (I.2.13) s'écrit :

$$-\mathcal{F}_K = \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(\overset{\ell}{K})\right]\left[2\langle o|\vec{Q}(\overset{\ell}{K})Lh^+|o\rangle\right]$$

A l'aide de l'équation (I.2.7) et après que cette expression de $\mathcal{F}$ soit introduite dans l'équation (I.2.12), on peut éliminer h^+ pour trouver :

$$-\mathcal{F}_K = \sum_{\ell' K'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(\overset{\ell\ell'}{KK'})\right]\left\{\left[2\langle o|\vec{Q}(\overset{\ell}{K})L\vec{U}(\overset{\ell'}{K'})|o\rangle + \langle o|\vec{W}(\overset{\ell\ell'}{KK'})|o\rangle\right]\vec{u}_{K'}\right.$$

$$\left. + \left[2\langle o|\vec{Q}(\overset{\ell}{K})L\vec{Q}(\overset{\ell'}{K'})|o\rangle + \langle o|\vec{Q}(\overset{\ell\ell'}{KK'})|o\rangle\right]\vec{q}_{K'}\right\} \qquad \text{(I.2.14)}$$

où $$\vec{x}_o(\overset{\ell\ell'}{KK'}) = \vec{x}_o(\overset{\ell}{K}) - \vec{x}_o(\overset{\ell'}{K'})$$

Or, dans l'approximation adiabatique, les électrons sont toujours en équilibre et $\mathcal{F} = 0$. Nous pouvons donc écrire les équations sous la forme matricielle suivante :

$$0 = G.u + H.q \qquad \text{(I.2.15)}$$

où $\underset{\sim}{u}$ et $\underset{\sim}{q}$ sont des matrices colonnes à 3n dimensions (n est le nombre d'atomes par cellule élémentaire) avec des composantes $u_\alpha(K)$ et $q_\alpha(K)$ qui sont respectivement les composantes cartésiennes des amplitudes des déplacements et des moments dipolaires électriques de toutes les sous-cellules d'une cellule élémentaire. Cette équation est l'analogue en mécanique classique d'une condition de liaison entre les électrons et les noyaux. $\underset{\sim}{G}$ et $\underset{\sim}{H}$ sont des matrices carrées à 3n dimensions représentant les coefficients des interactions entre les déplacements et les moments dipolaires électriques d'éléments :

$$G_{\alpha\beta}(KK') = \sum_{\ell'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\KK'\end{smallmatrix}\right)\right]\left[2\langle o|Q_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)LU_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\K'\end{smallmatrix}\right)|o\rangle + \right.$$

$$\left. + \langle o|W_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\KK'\end{smallmatrix}\right)|o\rangle\right]$$

$$H_{\alpha\beta}(KK') = \sum_{\ell'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\KK'\end{smallmatrix}\right)\right]\left[2\langle o|Q_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)LQ_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\K'\end{smallmatrix}\right)|o\rangle + \right.$$

$$\left. + \langle o|Q_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\KK'\end{smallmatrix}\right)|o\rangle\right]$$

$G_{\alpha\beta}(KK')$ est la transformée de Fourier de la composante suivant 0α de la force s'exerçant sur le dipôle de type K à la suite du déplacement de l'atome de type K' d'une longueur unité dans la direction 0β. De même $H_{\alpha\beta}(KK')$ est la transformée de Fourier de la composante suivant 0α de la force s'exerçant sur le dipôle de type K à la suite du déplacement du dipôle de type K' d'une longueur unité dans la direction 0β.

d) Les équations du mouvement des centres de masse des sous-cellules

Les équations du mouvement des centres de masse des sous-cellules sont (Mashkévitch[12]) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(M\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)\dot{\vec{u}}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)\right) = \int \psi^* \vec{\mathcal{F}}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)\psi d\tau \qquad \text{(I.2.16)}$$

où $\vec{\mathcal{F}}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\K\end{smallmatrix}\right)$ est l'opérateur force totale agissant sur le centre de

masse de la sous-cellule $\binom{\ell}{K}$.

La masse de la sous-cellule est donnée par :

$$M\binom{\ell}{K} = M_K + m\int \psi^{(0)*} \sum_{i=1}^{N_e} \delta\left(\binom{\ell}{K};\vec{r}_i\right) \psi^{(0)}\, d\tau$$

qui est une constante si seuls les termes d'ordre zéro sont inclus dans l'intégrale.

Compte tenu de la condition d'équilibre de l'état fondamental du système, on trouve que la force agissant sur une sous-cellule s'écrit :

$$-\int\left[\psi^{(o)*}\frac{\partial U^{(o)}}{\partial\vec{u}\binom{\ell}{K}}\psi^{(1)} + \psi^{(1)}\frac{\partial U^{(o)}}{\partial\vec{u}\binom{\ell}{K}}\psi^{(o)} + \sum_{\ell'K'} \langle o|\vec{\vec{U}}\binom{\ell\ell'}{KK'}|o\rangle.\vec{u}\binom{\ell'}{K'} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell'K'} \langle o|\vec{\vec{W}}^t\binom{\ell\ell'}{KK'}|o\rangle.\vec{q}\binom{\ell'}{K'}\right] d\tau \qquad \text{(I.2.17)}$$

où $$\vec{\vec{U}}\binom{\ell\ell'}{KK'} = \frac{\partial^2 U^{(o)}}{\partial\vec{u}\binom{\ell}{K}\partial\vec{u}\binom{\ell'}{K'}}$$

et $$\vec{\vec{W}}^t\binom{\ell\ell'}{KK'} = \vec{\vec{W}}\binom{\ell'\ell}{K'K}$$

A l'aide de la relation (I.2.10) on substitue $\psi^{(1)}$ dans (I.2.17) et grâce à l'équation (I.2.7) on obtient l'équation du mouvement :

$$M\binom{\ell}{K}\ddot{\vec{u}}\binom{\ell}{K} = -\sum_{\ell'K'}\left[\langle o|\vec{\vec{U}}\binom{\ell\ell'}{KK'} + 2\vec{U}\binom{\ell}{K}L\vec{U}\binom{\ell'}{K'}|o\rangle.\vec{u}\binom{\ell'}{K'}\right.$$

$$\left. + \langle o|\vec{\vec{W}}^t\binom{\ell\ell'}{KK'} + 2\vec{U}\binom{\ell}{K}L\vec{Q}\binom{\ell'}{K'}|o\rangle.\vec{q}\binom{\ell'}{K'}\right]$$

A l'aide des ondes planes (I.2.5) l'équation pour les amplitudes devient :

$$-\omega^2 M(_K^\ell) \vec{u}_K = \sum_{K'} \vec{u}_{K'} \sum_{\ell'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(_{KK'}^{\ell\ell'})\right] <o|\vec{U}(_{KK'}^{\ell\ell'}) + 2\vec{U}(_K^\ell) L \vec{U}(_{K'}^{\ell'})|o>$$

$$+ \sum_{K'} \vec{q}_{K'} \sum_{\ell'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(_{KK'}^{\ell\ell'})\right] <o|\vec{W}^t(_{KK'}^{\ell\ell'}) + 2\vec{U}(_K^\ell) L \vec{Q}(_{K'}^{\ell'})|o> \qquad (I.2.18)$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\boxed{\omega^2 . M . u = \bar{A} . u + J . q} \qquad (I.2.19)$$

Cette équation conduit aux équations aux valeurs propres de la théorie de Born[1] lorsque $\underset{\sim}{J} = 0$. Les éléments de la matrice $\underset{\sim}{\bar{A}}$ sont définis par la relation (I.2.18) :

$$\bar{A}_{\alpha\beta}(KK') = \sum_{\ell'} \exp\left[-2\pi i \vec{y}.\vec{x}_o(_{KK'}^{\ell\ell'})\right] <o|\vec{U}(_{KK'}^{\ell\ell'}) + 2\vec{U}(_K^\ell) L \vec{U}(_{K'}^{\ell'})|o>$$

$A_{\alpha\beta}(KK')$ est la transformée de Fourier de la composante suivant 0α de la force s'exerçant sur le centre de masse de la sous-cellule de type K à la suite du déplacement du centre de masse de la sous-cellule de type K' d'une longueur unité dans la direction 0β. La matrice J est reliée à la matrice G de (I.2.15) par :

$$J = (G^t)^* = G^\dagger$$

où l'indice supérieur t signifie une transposition. La matrice $\hat{M}$ de dimension 3n est diagonale et telle que $\underset{\sim}{M}_{\alpha\alpha}(KK') = M_K$ pour tout α ; la différence entre $M(_K^\ell)$ et M_K est négligeable.

Les équations du " shell model " peuvent être obtenues à partir des équations (I.2.15) et (I.2.19) en négligeant la dépendance de L en ω^2 et en écrivant :

$$q = Y.w$$

où Y est une matrice diagonale de dimension 3n représentant les charges sur la coquille ; cependant, ces charges sont complète-

ment arbitraires et leur signification physique n'est pas importante du point de vue des valeurs numériques. $\underset{\sim}{w}$ est une matrice colonne de dimension 3n représentant les amplitudes des déplacements des " coquilles ". Dans ces conditions, les équations du " shell model " s'écrivent :

$$\boxed{\omega^2 . M . u = \bar{A} . u + \bar{B} . w} \qquad \text{(I.2.20)}$$

$$\boxed{0 = \bar{N} . u + \bar{D} . w} \qquad \text{(I.2.21)}$$

où

$$\bar{B}_{\alpha\beta}(KK') = \frac{J_{\alpha\beta}(KK')}{Y_{\beta\beta}(K'K')}$$

$$\bar{D}_{\alpha\beta}(KK') = \frac{H_{\alpha\beta}(KK')}{Y_{\alpha\alpha}(KK') Y_{\beta\beta}(K'K')}$$

et

$$\bar{B}_{\alpha\beta}(KK') = \bar{N}^{*}_{\alpha\beta}(K'K)$$

La solution de ces équations semble impossible à cause des différents éléments de matrice qu'on aurait à calculer. La matrice à longue portée des forces coulombiennes permet de traiter l'interaction entre sous-cellules très distantes comme une interaction entre charges ponctuelles et dipôles placés aux centres des sous-cellules. Cette interaction peut être calculée à l'aide de la transformation d'Ewald[3] et par les coefficients de Kellermann[14]. Cette approximation n'est cependant pas correcte pour la description de l'interaction entre sous-cellules voisines. Pour cela, on introduit des termes correctifs représentant les interactions supplémentaires. Ces termes traduisent l'effet des forces à courte portée et de forces covalentes. Cette correction ne peut être calculée explicitement mais elle est introduite sous forme de constantes arbitraires que l'on ajuste soit à des mesures expérimentales, soit à la condition d'équilibre du réseau statique.

Dans ces conditions, la matrice $\bar{A}$ peut être définie

comme une somme d'une matrice $\underset{\sim}{R}$ d'interaction à courte portée et d'une matrice d'interaction à longue portée C représentant les interactions coulombiennes entre charges ponctuelles :

$$\boxed{\bar{\underset{\sim}{A}} = R + \gamma.C.Z} \qquad (I.2.22)$$

$\underset{\sim}{Z}$ est la matrice diagonale, de dimension 3n, des charges placées aux centres des sous-cellules et qui représentent correctement la composante monopolaire de l'interaction à longue portée. C'est la définition de la charge ionique pour le " shell model ". Cette matrice $\bar{\underset{\sim}{A}}$ est la matrice dynamique dans le modèle de Kellermann[14] pour lequel $\bar{\underset{\sim}{B}} = 0$.

De la même manière on sépare les termes d'interactions à courte portée T et $\mathcal{S}$ dans les matrices $\bar{\underset{\sim}{B}}$ et $\bar{\underset{\sim}{D}}$:

$$\boxed{\bar{\underset{\sim}{B}} = T + Z.C.Y} \qquad \boxed{\bar{\underset{\sim}{D}} = \mathcal{S} + Y.C.Y} \qquad (I.2.23)$$

Les équations du mouvement (I.2.20), (I.2.21) et les expressions (I.2.22) et (I.2.23) sont directement équivalentes aux équations du mouvement données par Cochran[15] et par Woods[6] pour le " shell model ".

La signification des matrices $\underset{\sim}{R}$, $\underset{\sim}{T}$ et $\underset{\sim}{\mathcal{S}}$ est la suivante, fig. (I.1) : La matrice $\underset{\sim}{R}$ exprime l'interaction à courte portée entre " coeurs " rigides ; la matrice $\underset{\sim}{T}$ exprime l'interaction à courte portée entre " coeurs " et " coquilles " n'appartenant pas à un même ion. La matrice $\underset{\sim}{\mathcal{S}}$ exprime l'interaction à courte portée $\underset{\sim}{S}$ entre " coquilles " voisines et entre les " coeurs " des ions et leur propre " coquille " $\underset{\sim}{K}$, c'est-à-dire :

$$\boxed{\mathcal{S} = S + K} \qquad (I.2.24)$$

L'élimination de w entre les équations (I.2.20) et (I.2.21) et les relations (I.2.22) et (I.2.24) mènent à la défi-

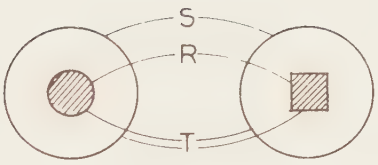


Figure I.1

Représentation schématique des interactions à courte portée entre ions proches voisins ("Coulomb Model").

nition de la matrice dynamique du " shell model " :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}} = \underset{\sim}{M}^{-1/2}\{\underset{\sim}{R}+\underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}.\underset{\sim}{Z}) - (\underset{\sim}{T}+\underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}.\underset{\sim}{Y}).(\underset{\sim}{S}+\underset{\sim}{K}+\underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{C}.\underset{\sim}{Y})^{-1}(\underset{\sim}{T}+\underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}.\underset{\sim}{Y})^{+}\}\underset{\sim}{M}^{-1/2} \qquad \text{(I.2.25)}$$

Tolpygo et Mashkévitch[11] ont développé une théorie semblable en utilisant une approximation de liaisons fortes pour les électrons et en admettant une forme adéquate pour l'énergie potentielle du cristal. Plus récemment, Mashkévitch[12] a donné un traitement basé sur la mécanique quantique, sans aucune hypothèse quant aux liaisons des électrons et des noyaux. Aucune forme particulière n'y est supposée pour la fonction d'énergie potentielle. Cependant, les équations du mouvement qu'ils déduisent ne sont pas les mêmes que celles du " shell model ". Alors que leur théorie donne un accord considérablement amélioré pour des structures NaCl et CsCl, le nombre de paramètres arbitraires semble encore trop grand pour pouvoir juger définitivement le degré de réussite de leur théorie.

CHAPITRE II

LES PROPRIETES ELASTIQUES ET DIELECTRIQUES DES CRISTAUX A ATOMES POLARISABLES

I. INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons donné les équations du mouvement des ions polarisables d'un cristal d'après la théorie du " shell model ". Ces équations seront maintenant utilisées pour déduire les expressions des constantes élastiques et diélectriques ainsi que les fréquences d'absorption infrarouge des cristaux non pyroélectriques. Rappelons que dans un cristal pyroélectrique, il peut apparaître une polarisation électrique spontanée, variable avec la température.

La méthode employée pour la détermination de ces constantes est appelée méthode des ondes longues, exposée initialement par Born et Huang[1]. Dans cette méthode, tous les développements en série sont limités au second ordre.

II. SEPARATION DU CHAMP ELECTRIQUE MACROSCOPIQUE

Les matrices dynamiques ont déjà été divisées en deux parties, l'une dépendant des interactions à courte portée et l'autre des interactions à longue portée entre charges ponctuelles et dipôles.

Les composantes de la matrice des coefficients coulombiens $\underset{\sim}{C}$ peuvent être calculées à l'aide de deux séries rapidement convergentes, en utilisant la méthode d'Ewald[3,14], à condition que la longueur d'onde du mode normal soit petite devant les dimensions de la cellule élémentaire du cristal. La connaissance de cette cellule élémentaire est nécessaire pour déterminer le champ électrique effectif en un point du réseau pour de grandes longueurs d'onde de vibration. Les éléments de $\underset{\sim}{C}$ ne tendent pas vers une limite unique quand le vecteur d'onde de vibration $\vec{y}$ tend vers zéro ; cette limite dépend de la direction de $\vec{y}$. Il en est de même du champ électrique macroscopique.

Si l'on met à part la contribution due au champ macroscopique, on définit les coefficients coulombiens réduits qui ne contiennent que les fonctions régulières du vecteur d'onde $\vec{y}$, tendant vers une limite définie.

Le champ macroscopique est déterminé par la polarisation ionique qui apparaît dans le cristal vibrant (dans l'approximation considérée) ; il est parallèle au vecteur d'onde $\vec{y}$ du mode normal et son amplitude est (voir appendice A1) :

$$\vec{E} = -\frac{4\pi}{V}\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)\sum_{K}\left(\frac{\vec{y}.\vec{P}(K)}{|\vec{y}|}\right) \qquad (II.2.1)$$

$\vec{P}(K)$ est un vecteur à 3n dimensions représentant l'amplitude du moment dipolaire total $\vec{P}(\ell_K)$ de la K-ième sous-cellule ; V est le volume d'une cellule élémentaire :

$$\vec{P}(\ell_K) = \vec{P}(K)\exp\left[2\pi i\vec{y}.\vec{x}_o(\ell_K) - i\omega t\right]$$

Ce vecteur peut être écrit à l'aide des paramètres du " shell model " sous la forme :

$$\underset{\sim}{P} = \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{u} + \underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{w} \qquad (II.2.2)$$

cette relation signifie que la polarisation est le résultat de deux contributions ; l'une, Z.u, est due aux déplacements des " coeurs " et l'autre, Y.w, aux déplacements des " coquilles ". $\vec{E}(K)$ est donc une fonction de u et w entre autres.

Nous pouvons écrire les équations du " shell model " à l'aide des coefficients coulombiens réduits et du champ macroscopique $\underset{\sim}{E}(K)$ à chaque site du réseau :

$$\boxed{\underset{\sim}{M}.\omega^2.\underset{\sim}{u} = \underset{\sim}{A}.\underset{\sim}{u} + \underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{w} - \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{E}} \qquad (II.2.3)$$

$$\boxed{0 = \underset{\sim}{N}.\underset{\sim}{u} + \underset{\sim}{D}.\underset{\sim}{w} - \underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{E}} \qquad (II.2.4)$$

où $\underset{\sim}{E}$ est une matrice colonne de dimension 3n représentant l'amplitude du champ macroscopique à chaque site du réseau. La

justification de cette séparation est donnée par Born et Huang et l'on sait qu'elle est valable à un haut degré d'approximation. Les équations du " shell model " écrites sous la forme (II.2.3) et (II.2.4) mettent en évidence les contributions dues aux déplacements des " coeurs " et aux déplacements des " coquilles " dont la limite dépend de la direction du vecteur d'onde $\vec{y}$ des vibrations. Les matrices $\underset{\sim}{A}$, $\underset{\sim}{B}$, $\underset{\sim}{N}$ et $\underset{\sim}{D}$ sont définies de la même manière que les matrices $\bar{\underset{\sim}{A}}$, $\bar{\underset{\sim}{B}}$, $\bar{\underset{\sim}{N}}$ et $\bar{\underset{\sim}{D}}$ des relations (I.2.22) et (I.2.23) à cette différence près que la matrice $\underset{\sim}{C}$ représente maintenant les coefficients coulombiens réduits.

Les propriétés élastiques et diélectriques peuvent maintenant être obtenues à partir des équations (II.2.3) et (II.2.4) par une méthode de développement en série pour les grandes longueurs d'onde de vibration.

Remarquons que les quantités macroscopiques mesurables sont directement reliées aux " coeurs " des sous-cellules. Les déplacements relatifs des " coquilles " déterminent la contribution due à la polarisabilité des ions. Mais d'après l'hypothèse adiabatique, la masse des " coquilles " peut être supposée nulle. Par conséquent, dans toute la suite on aura intérêt à éliminer des équations du mouvement, les amplitudes $\underset{\sim}{w}$ de vibration des " coquilles ".

III. SYMETRIES DES COEFFICIENTS DE L'EQUATION DU MOUVEMENT DANS LE CAS DES ONDES LONGUES

Si l'on remplace le vecteur d'onde $\vec{y}$, de composantes cartésiennes y_α, du mode normal par la variable $\theta\vec{y}$ avec θ petit, on peut développer en série les différentes matrices.

$$\underset{\sim}{A}(\theta\vec{y}) = \underset{\sim}{A}^{(o)} + i\theta\sum_\gamma \underset{\sim}{A}^{(1)} y_\gamma + \frac{1}{2}\theta^2 \sum_{\gamma\lambda} A^{(2)}_{\gamma\lambda} y_\gamma y_\lambda + \ldots \qquad \text{(II.3.1)}$$

où $\underset{\sim}{A}^{(o)}$ est la matrice pour $\vec{y} = o$ et $\underset{\sim}{A}^{(1)}_\gamma$ est la dérivée première de $\underset{\sim}{A}$ par rapport à $i\vec{y}_\gamma$. Si l'on développe toutes les autres matrices de la même manière, dans l'approximation harmonique on a les relations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \underset{\sim}{A}^{(o)} &= (\underset{\sim}{A}^{(o)})^t \\ \underset{\sim}{B}^{(o)} &= (\underset{\sim}{N}^{(o)})^t \\ \underset{\sim}{D}^{(o)} &= (\underset{\sim}{D}^{(o)})^t \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.3.2)}$$

$$\left.\begin{aligned} \underset{\sim\gamma}{A}^{(1)} &= -(\underset{\sim\gamma}{A}^{(1)})^t \\ B^{(1)} &= -(N^{(1)})^t \\ \underset{\sim\gamma}{D}^{(1)} &= -(\underset{\sim\gamma}{D}^{(1)})^t \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.3.3)}$$

$$\left.\begin{aligned} \underset{\sim\gamma\lambda}{A}^{(2)} &= (\underset{\sim\gamma\lambda}{A}^{(2)})^t = \underset{\sim\lambda\gamma}{A}^{(2)} \\ B^{(2)} &= (N^{(2)})^t = B^{(2)} \\ \underset{\sim\gamma\lambda}{D}^{(2)} &= (\underset{\sim\gamma\lambda}{D}^{(2)})^t = \underset{\sim\lambda\gamma}{D}^{(2)} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.3.4)}$$

Si le cristal subit une translation d'ensemble, les équations du mouvement et les moments dipolaires restent invariants donc :

$$\left.\begin{aligned} \sum_K A^{(o)}_{\alpha\beta}(KK') &= \sum_{K'} A^{(o)}_{\alpha\beta}(KK') = 0 \\ \sum_K B^{(o)}_{\alpha\beta}(KK') &= 0 \\ \sum_K N^{(o)}_{\alpha\beta}(KK') &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.3.5)}$$

pour tout α et β.

Si l'on élimine $\underset{\sim}{w}$ des équations du mouvement on trouve :

$$M\omega^2 \underset{\sim}{u} = (\underset{\sim}{A}-\underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{D}^{-1}.\underset{\sim}{N})\underset{\sim}{u}-(\underset{\sim}{Z}-\underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{D}^{-1}Y).\underset{\sim}{E} \qquad \text{(II.3.6)}$$

La condition d'invariance par une rotation infinitésimale d'ensemble implique :

$$\sum_{K'}\left[(\underset{\sim}{A}-\underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{D}^{-1}.\underset{\sim}{N})^{(1)}_{\alpha\beta}(KK')\right]_\gamma = \sum_K\left[(\underset{\sim}{A}-\underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{D}^{-1}.\underset{\sim}{N})^{(1)}_{\alpha\gamma}(KK')\right]_\beta$$

Ces éléments d'ordre un du développement sont les dérivées par rapport à iy_γ ou iy_β des éléments (α,β,K,K') ou (α,γ,K,K') de la matrice $(\underset{\sim}{A}-\underset{\sim}{B}.\underset{\sim}{D}^{-1}.\underset{\sim}{N})$; les équations (II.3.5) impliquent alors :

$$\sum_{K'} (A^{(1)}-B^{(1)}.(D^{(o)})^{-1}.N^{(o)})_{\alpha\gamma}(KK') =$$

$$= \sum_{K} (A^{(1)}_{\gamma}-B^{(o)}.(D^{(o)})^{-1}.N^{(1)}_{\gamma})_{\alpha\beta}(KK')$$

et

$$\sum_{KK'} (A^{(1)}_{\gamma}-B^{(1)}_{\gamma}.(D^{(o)})^{-1}.N^{(o)})_{\alpha\beta} = 0 \qquad \text{(II.3.7)}$$

Nous définissons deux nouvelles matrices de la manière suivante :

$$F^{(1)} = A^{(1)}-B^{(o)}.(D^{(o)})^{-1}.N^{(1)}_{\gamma} \qquad \text{(II.3.8)}$$

et

$$\boxed{X = Z-B^{(o)}.(D^{(o)})^{-1}.Y} \qquad \text{(II.3.9)}$$

la deuxième de ces deux matrices représente les charges apparentes situées sur les " coeurs " des sous-cellules. La charge sur les " coquilles " exprimée par la matrice $\underset{\sim}{Y}$ ayant une définition dynamique, il est clair que la charge apparente exprimée par X doit dépendre des conditions de couplage dynamique entre les"coquilles " et les " coeurs " d'une part, les " coquilles " entre elles d'autre part. C'est la raison physique pour laquelle les matrices $\underset{\sim}{B}^{(o)}$ et $\underset{\sim}{D}^{(o)}$ apparaissent dans la définition de $\underset{\sim}{X}$. Dans le cas des ions rigides $\underset{\sim}{B}^{(o)} = 0$ donc $\underset{\sim}{F}^{(1)}_{\gamma} = \underset{\sim}{A}^{(1)}_{\gamma}$ et $\underset{\sim}{X} = \underset{\sim}{Z}$.

IV. LE DEVELOPPEMENT EN SERIE POUR LES MODES ACOUSTIQUES

En plus du développement des matrices dans (II.2.3) et (II.2.4) on doit aussi considérer celui des quantités :

$$\begin{aligned}
\underset{\sim}{u} &= \underset{\sim}{u}^{(o)} + i\theta\underset{\sim}{u}^{(1)} + \tfrac{1}{2}\theta^2\underset{\sim}{u}^{(2)} + \ldots \\
\underset{\sim}{w} &= \underset{\sim}{w}^{(o)} + i\theta\underset{\sim}{w}^{(1)} + \tfrac{1}{2}\theta^2\underset{\sim}{w}^{(2)} + \ldots \\
\underset{\sim}{E} &= \underset{\sim}{E}^{(o)} + i\theta\underset{\sim}{E}^{(1)} + \tfrac{1}{2}\theta^2\underset{\sim}{E}^{(2)} + \ldots
\end{aligned} \qquad \text{(II.4.1)}$$

mais pour les modes acoustiques $\omega^{(o)} = 0$ et $\omega = \theta\omega^{(1)} + \ldots$.
Au j-ième ordre de développement la relation (II.2.1) s'écrit :

$$\underset{\sim}{E}^{(j)} = -\frac{4\pi}{V}\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)\sum_{K}\left(\frac{\dot{y}.\underset{\sim}{P}^{(j)}(K)}{|\vec{y}|}\right) \qquad (II.4.2)$$

avec
$$\underset{\sim}{P}^{(j)} = \underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{w}^{(j)} + \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{u}^{(j)} \qquad (II.4.3)$$

où
$$j = 0, 1, 2.$$

a) Ordre zéro

A l'aide de ces développements et de l'équation (II.3.1), on obtient les équations du mouvement à l'ordre zéro :

$$0 = \underset{\sim}{A}^{(o)}.\underset{\sim}{u}^{(o)} + \underset{\sim}{B}^{(o)}.\underset{\sim}{w}^{(o)} - \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{E}^{(o)}$$
$$0 = \underset{\sim}{N}^{(o)}.\underset{\sim}{u}^{(o)} + \underset{\sim}{D}^{(o)}.\underset{\sim}{w}^{(o)} - \underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{E}^{(o)}$$

en éliminant $\underset{\sim}{w}^{(o)}$ on trouve :

$$\{\underset{\sim}{A}^{(o)} - \underset{\sim}{B}^{(o)}.(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{N}^{(o)}\}\underset{\sim}{u}^{(o)} = \underset{\sim}{X}.\underset{\sim}{E}^{(o)}$$

Si le cristal n'est pas pyroélectrique $\underset{\sim}{E}^{(o)} = 0$ (donc $\underset{\sim}{P}^{(o)} = 0$) et cette équation a une solution non triviale correspondant à $\underset{\sim}{u}^{(o)}$ égal à un vecteur déplacement constant et quelconque du cristal correspondant aux modes acoustiques de vecteur d'onde nul. Ce résultat est compatible avec la relation (II.4.2) car la charge totale dans une cellule élémentaire est nulle, alors que :

$$\underset{\sim}{w}^{(o)} = -(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{N}^{(o)}.\underset{\sim}{u}^{(o)} = 0$$

Cette relation exprime le fait que pour des modes acoustiques et au premier ordre de développement, les " coquilles " suivent les " coeurs " en phase et avec la même amplitude, autrement dit, les déplacements relatifs des " coquilles " sont nuls.

Si le cristal est pyroélectrique $\underset{\sim}{E}^{(o)}$ n'est pas nul et $\underset{\sim}{u}^{(o)}$ peut être séparé en un vecteur décrivant le mouvement de

chaque atome par rapport à un atome choisi comme origine et en un second vecteur décrivant une translation uniforme du cristal.

b) Premier ordre

Les équations au premier ordre sont obtenues en remplaçant les relation (II.3.1) et (II.4.1) dans les équations (II.2.3) et (II.2.4) :

$$0 = \sum_{\gamma} \underset{\sim}{A}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{u}^{(o)} + \underset{\sim}{A}^{(o)} \underset{\sim}{u}^{(1)} + \underset{\sim}{B}^{(o)} \underset{\sim}{w}^{(1)} + \sum_{\gamma} \underset{\sim}{B}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{w}^{(o)} - \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{E}^{(1)} \qquad \text{(II.4.4)}$$

$$0 = \sum_{\gamma} \underset{\sim}{N}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{u}^{(o)} + \underset{\sim}{N}^{(o)} \underset{\sim}{u}^{(1)} + \underset{\sim}{D}^{(o)} \underset{\sim}{w}^{(1)} + \sum_{\gamma} \underset{\sim}{D}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{w}^{(o)} - \underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{E}^{(1)}$$

En éliminant $\underset{\sim}{w}^{(o)}$ et $\underset{\sim}{w}^{(1)}$ on trouve :

$$\left[\underset{\sim}{A}^{(o)} - \underset{\sim}{B}^{(o)} . (\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1} . \underset{\sim}{N}^{(o)}\right] \underset{\sim}{u}^{(1)} = - \sum_{\gamma} \underset{\sim}{F}^{(1)}_{\gamma} . y_{\gamma} \underset{\sim}{u}^{(o)} + \underset{\sim}{X}.\underset{\sim}{E}^{(1)}$$

Pour que ce système d'équations admette une solution en $u_{\alpha}^{(1)}$ il faut que le premier membre soit orthogonal au second membre ; cette condition est identiquement satisfaite à cause de (II.3.7)[1]. Malgré le fait que la matrice du membre de gauche de l'équation soit singulière, on peut définir son inverse effective[1] $(\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1}$ pour obtenir la solution :

$$\underset{\sim}{u}^{(1)} = - (\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1} \left[\sum_{\gamma} \underset{\sim}{F}^{(1)}_{\gamma} . y_{\gamma} \underset{\sim}{u}^{(o)} - \underset{\sim}{X}.\underset{\sim}{E}^{(1)}\right]$$

c) Second ordre

Les équations du second ordre donnent :

$$2\underset{\sim}{M} \underset{\sim}{u}^{(o)} = \sum_{\gamma\lambda} \underset{\sim}{A}^{(2)}_{\gamma\lambda} y_{\gamma} y_{\lambda} \underset{\sim}{u}^{(o)} - 2 \sum_{\gamma} \underset{\sim}{A}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{u}^{(1)} + \underset{\sim}{A}^{(o)} \underset{\sim}{u}^{(2)} +$$

$$+ \sum_{\gamma\lambda} \underset{\sim}{B}^{(2)}_{\gamma\lambda} y_{\gamma} y_{\lambda} \underset{\sim}{w}^{(o)} - 2 \sum_{\gamma} \underset{\sim}{B}^{(1)}_{\gamma} y_{\gamma} \underset{\sim}{w}^{(1)} + \underset{\sim}{B}^{(o)} . \underset{\sim}{w}^{(2)} - \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{E}^{(2)}$$

et

$$0 = \sum N^{(2)} y\, y\, u^{(o)} - 2 N^{(1)} y\, u^{(1)} + N^{(o)} u^{(2)}$$

$$+ \sum D^{(2)} y\, y\, w^{(o)} - 2 D^{(1)} y\, w^{(1)} + D^{(o)} . w^{(2)} - Y . E^{(2)}$$

Lorsqu'on élimine $\underset{\sim}{w}^{(o)}$, $\underset{\sim}{w}^{(1)}$, $\underset{\sim}{w}^{(2)}$ et $\underset{\sim}{u}^{(1)}$ de ces équations on utilise, comme au premier ordre, une condition d'orthogonalité ; on trouve :

$$\sum_K M\omega^2 u^{(o)} =$$

$$\sum_{KK'} \left[\frac{1}{2} A^{(2)}_{\gamma\lambda} - (F^{(1)}_{\gamma})^t . (L^{(o)})^{-1} . F^{(1)}_{\lambda} - (N^{(1)}_{\gamma})^t . (D^{(o)})^{-1} . N^{(1)}_{\lambda} \right] y_\gamma y_\lambda u^{(o)}$$

$$+ \sum_{KK'} \left[(F^{(1)})^t . (L^{(o)})^{-1} . X + (N^{(1)}_{\gamma})^t . (D^{(o)})^{-1} . Y \right] y_\gamma E^{(1)} \qquad \text{(II.4.5)}$$

où le terme en $\underset{\sim}{E}^{(2)}$ disparaît car son coefficient représente la charge totale qui est nulle dans une cellule élémentaire. Born a défini les abréviations suivantes[1] :

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{1}{8\pi^2 V} \sum_{KK'} (A^{(2)}_{\alpha\beta})_{\gamma\lambda} \qquad \text{(II.4.6)}$$

$$(\alpha\beta, \gamma\lambda) = - \frac{1}{4\pi^2 V} \sum_{KK'} \left[(F^{(1)}_{\gamma})^t . (L^{(o)})^{-1} . F^{(1)}_{\lambda} + (N^{(1)}_{\gamma})^t . (D^{(o)})^{-1} . N^{(1)}_{\lambda} \right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.4.7)}$$

$$[\beta, \alpha\gamma] = - \frac{1}{2\pi V} \sum_{KK'} \left[(F^{(1)}_{\gamma})^t . (L^{(o)})^{-1} . X + (N^{(1)}_{\gamma})^t . (D^{(o)})^{-1} . Y \right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.4.8)}$$

Dans ces conditions, l'équation (II.4.5) s'écrit :

$$\rho\omega^2 u^{(o)}_{\alpha} = 4\pi^2 \sum_{\beta\gamma\lambda} \{ [\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \} y_\gamma y_\lambda u^{(o)}_{\beta} - 2\pi \sum_{\beta\gamma} [\beta, \alpha\gamma] y_\gamma E^{(1)}_{\beta} \qquad \text{(II.4.9)}$$

où $\rho = (\sum_K M_K)/V$ représente maintenant la densité du cristal.

En utilisant les relations (II.3.2) à (II.3.5) on peut montrer que les relations (II.4.6) à (II.4.8) possèdent les symétries suivantes :

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda] = [\beta\alpha,\gamma\lambda] = [\alpha\beta,\lambda\gamma] \qquad \text{(II.4.10)}$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda) = (\gamma\alpha,\beta\lambda) = (\beta\lambda,\alpha\gamma) \qquad \text{(II.4.11)}$$

$$[\beta,\alpha\gamma] = [\beta,\gamma\alpha] \qquad \text{(II.4.12)}$$

V. LES EQUATIONS MACROSCOPIQUES DU MOUVEMENT, LES CONSTANTES ELASTIQUES ET LE TENSEUR DE CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE

a) Constantes élastiques et piézoélectriques

Les équations du mouvement (macroscopiques) d'un petit élément de volume du cristal considéré comme un continuum s'écrivent en général de la manière suivante :

$$\rho\ddot{v}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \frac{\partial^2 v_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\lambda} - \sum_{\beta\gamma} e_{\beta,\alpha\gamma} \frac{\partial E_\beta}{\partial x_\gamma}$$

où v_α est la composante α du vecteur déplacement de ce petit élément de cristal et E_β la composante β du champ macroscopique ; $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ et $e_{\beta,\alpha\gamma}$ sont les constantes élastiques et piézoélectriques respectivement, en notation tensorielle. La notation de Voigt s'obtient à l'aide du tableau de correspondance suivant :

(11)	(22)	(33)	(23)	(13)	(12)
1	2	3	4	5	6

Si le vecteur déplacement $\vec{v}$ et le champ macroscopique $\vec{E}$ sont développés en ondes planes :

$$\vec{v}(\vec{x},t) = \bar{v} \exp[2\pi i\vec{y}.\vec{x} - i\omega t]$$

$$\vec{E}(\vec{x},t) = \bar{E} \exp[2\pi i\vec{y}.\vec{x} - i\omega t]$$

l'équation du mouvement s'écrit :

$$\rho\omega^2 \bar{v}_\alpha = 4\pi^2 \sum c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} y_\gamma y_\lambda \bar{v}_\beta + 2\pi i \sum e_{\beta,\alpha\gamma} y_\gamma \bar{E}_\beta \qquad \text{(II.5.1)}$$

Cette équation peut maintenant se comparer directement à (II.4.9) si l'on retient que $\hat{u}^{(o)}$ est le même pour tous les atomes dans la cellule élémentaire (modes acoustiques) et que $iE^{(1)}$ est un vecteur champ électrique qui varie lentement sur plusieurs cellules élémentaires (ondes longues). Nous obtenons alors les identités :

$$\sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} y_\gamma y_\lambda = \sum_{\gamma\lambda} [\alpha\beta,\gamma\lambda] y_\gamma y_\lambda + \sum_{\gamma\lambda} (\alpha\gamma,\beta\lambda) y_\gamma y_\lambda \qquad \text{(II.5.2)}$$

$$\sum_\gamma e_{\beta,\alpha\gamma} y_\gamma = \sum_\gamma [\beta,\alpha\gamma] y_\gamma \qquad \text{(II.5.3)}$$

Dans ces identités interviennent tous les paramètres du " shell model " ; toutefois, les interactions à courte portée entre " coeurs ", qui seules subsistent dans le modèle des ions rigides, sont les plus importantes. Ces identités doivent satisfaire les relations de symétrie (II.4.10) à (II.4.12). Born et Huang ont montré que :

- Il existe une solution satisfaisant toutes les conditions de symétrie.
- Les propriétés de symétrie (II.4.11) et (II.4.12) sont les mêmes pour les constantes élastiques et piézoélectriques respectivement.
- La seule solution respectant ces conditions de symétrie est :

$$\boxed{c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = [\alpha\beta,\gamma\lambda] + [\gamma\gamma,\alpha\lambda] - [\beta\gamma,\alpha\gamma] + (\alpha\gamma,\beta\lambda)} \qquad \text{(II.5.4)}$$

$$\boxed{e_{\beta,\alpha\gamma} = [\beta,\alpha\gamma]} \qquad \text{(II.5.5)}$$

- Les propriétés de $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ imposent une nouvelle condition de symétrie :

$$[\beta\gamma,\alpha\lambda] = [\alpha\lambda,\beta\gamma]$$

b) Tenseur de constante diélectrique statique

La théorie phénoménologique montre que la polarisation totale dans le cristal, soumis à une contrainte et à un champ électrique est donnée par l'équation :

$$\mathcal{D}_\alpha = 2\pi i \sum_\beta e_{\alpha,\beta\lambda} y_\lambda \bar{v}_\beta + \sum_\beta a_{\alpha\beta} \bar{E}_\beta \qquad \text{(II.5.6)}$$

où $a_{\alpha\beta}$ est la susceptibilité diélectrique.

On peut aussi obtenir la polarisation à l'aide de la théorie microscopique (formule II.4.3). Si le cristal n'est pas pyroélectrique, la contribution des termes d'ordre zéro est nulle alors que la relation (II.4.3) montre que les termes du premier ordre donnent une polarisation :

$$(\tfrac{i}{V}) \sum_K \underset{\sim}{P}^{(1)}(K) = (\tfrac{i}{V}) \sum_K (\underset{\sim}{Y}.\underset{\sim}{w}^{(1)} + \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{u}^{(1)})$$

en utilisant (II.4.4) pour éliminer $\underset{\sim}{u}^{(1)}$ et $\underset{\sim}{w}^{(1)}$ on trouve :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}} = -\frac{i}{V} \sum_{K\lambda} \{\underset{\sim}{X}^t.(\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{F}_\lambda^{(1)} + \underset{\sim}{Y}.(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{N}_\lambda^{(1)}\}.\underset{\sim}{u}^{(o)} +$$

$$+ \frac{i}{V} \sum \{\underset{\sim}{X}^t.(\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{X}+\underset{\sim}{Y}.(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{Y}\}.\underset{\sim}{E}^{(1)}$$

cette équation comparée à (II.5.6) montre que :

$$e_{\alpha,\beta\lambda} = -\frac{1}{2\pi V} \sum_{KK'} \left[\underset{\sim}{X}^t.(\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{F}_\lambda^{(1)} + \underset{\sim}{Y}.(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{N}_\lambda^{(1)}\right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.5.7)}$$

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{KK'} \left[\underset{\sim}{X}^t.(\underset{\sim}{L}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{X}+\underset{\sim}{Y}.(\underset{\sim}{D}^{(o)})^{-1}.\underset{\sim}{Y}\right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.5.8)}$$

L'équation (II.5.7) est identique à (II.5.5) pour la constante piézoélectrique ; le tenseur de constante diélectrique statique (ondes longues) est obtenue à l'aide de la susceptibilité $a_{\alpha\beta}$ par :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \ldots + \frac{4}{V} \sum_{KK'} \left[X^t . (L^{(o)})^{-1} . X + Y . (D^{(o)})^{-1} . Y \right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.5.9)}$$

dans l'approximation des ions rigides cette expression s'écrit :

$$\varepsilon^{oI.R.}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{V} \sum_{KK'} \left[Z^t . (A^{(o)})^{-1} . Z \right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.5.10)}$$

on remarque qu'il subsiste une contribution due aux vibrations du réseau.

VI. LE DEVELOPPEMENT DES ONDES LONGUES POUR LES VIBRATIONS OPTIQUES, TENSEUR DE CONSTANTE DIELECTRIQUE OPTIQUE

A la différence des modes acoustiques, le développement en série de la fréquence pour les modes optiques débute par un terme d'ordre zéro. Les équations du premier ordre sont maintenant :

$$M\omega^2 u^{(o)} = A^{(o)} . u^{(o)} + B^{(o)} . w^{(o)} - Z . E^{(o)} \qquad \text{(II.6.1)}$$

$$0 = N^{(o)} . u^{(o)} + D^{(o)} . w^{(o)} - Y . E^{(o)} \qquad \text{(II.6.2)}$$

Si l'on élimine $w^{(o)}$ dans (II.6.1) à l'aide de (II.6.2) on trouve :

$$M\omega^2 u^{(o)} = \left[A^{(o)} - B^{(o)} . (D^{(o)})^{-1} . N^{(o)} \right] . u^{(o)} - X . E^{(o)} \qquad \text{(II.6.3)}$$

alors que l'élimination de $w^{(o)}$ de l'équation de polarisation (II.4.3) donne :

$$\frac{1}{V} \sum_K P^{(o)}(K) = \frac{1}{V} \sum_K \left[X^t . u^{(o)} + Y . (D^{(o)})^{-1} . Y \right] E^{(o)} \qquad \text{(II.6.4)}$$

En absence de champ macroscopique (II.6.3) devient :

$$M\omega^2 u^{(o)} = \left[A^{(o)} - B^{(o)} . (D^{(o)})^{-1} . N^{(o)} \right] . u^{(o)} \qquad \text{(II.6.5)}$$

Cette équation a en général 3n solutions ω_j pour lesquelles les vecteurs propres correspondants $\vec{g}(j)$ peuvent être choisis de sorte à satisfaire les relations d'orthogonalité suivantes :

$$\sum_{\alpha K} g_\alpha(K,j)\, g_\alpha(K,j')\, M_K/V = \delta_{jj'}$$

$$\sum_{j} g_\alpha(K,j)\, g_\beta(K',j) \sqrt{M_K M_{K'}}/V = \delta_{\alpha\beta}\delta_{KK'}$$

où $g_\alpha(K,j)$ est la composante α du déplacement du K-ième atome dans le j-ème mode. Trois de ces solutions correspondent aux modes acoustiques pour lesquels $\omega_j = 0$; on les désigne par $j = 1, 2, 3$.

La polarisation diélectrique $\underset{\sim}{\mathcal{P}}(j)$ associée au j-ème vecteur propre est alors :

$$\underset{\sim}{\mathcal{P}}(j) = \frac{1}{V} \sum_{K} \underset{\sim}{X}^t . \vec{g}(j) \qquad \text{(II.6.6)}$$

où $\mathcal{P}(j) = 0$ pour $j = 1, 2, 3$.

Supposons maintenant qu'un champ électrique externe de fréquence ω est appliqué au cristal ; on peut représenter son amplitude par un vecteur de dimension 3n. Il apparaît alors une oscillation forcée dans le cristal, représentée par :

$$\vec{z} \exp[2\pi i \vec{\gamma}.\vec{x}(K) - \omega t]$$

où

$$\vec{z} = \sum_j a_j \vec{g}(j) \qquad \text{(II.6.7)}$$

Les coefficients a_j sont obtenus en remplaçant (II.6.7) dans (II.6.3) :

$$\sum_j M(\omega^2 - \omega_j^2) a_j \vec{g}(j) = - \underset{\sim}{X}.\vec{E}$$

en multipliant par $[g(j')]^t$ on trouve :

$$a_j = \left(- \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2} \vec{g}(j) \right)^t \underset{\sim}{X}.\vec{E}$$

et en substituant l'expression de $\mathcal{P}(j)$ on obtient :

$$a_j = - \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2} \mathcal{P}^t(j) . \bar{E} \qquad \text{(II.6.8)}$$

où $\bar{E}$ peut être considéré comme un vecteur à 3 dimensions, au lieu de 3n, puisque le champ varie lentement dans une cellule élémentaire.

En utilisant les équations (II.6.7), (II.6.8) et (II.6.4), la polarisation s'écrit :

$$\frac{1}{V} \sum_K P^{(o)}(K) = \frac{1}{V} \sum_{jK} \left[X^t g(j) \mathcal{P}^t(j) . \bar{E} \right] / (\omega_j^2 - \omega^2) + \frac{1}{V} \sum_K \left[Y . (D^{(o)})^{-1} . Y \right] \bar{E}$$

et le tenseur de constante diélectrique est alors exprimé sous la forme :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{V} \left[\sum_{KK'} \left[(Y (D^{(o)})^{-1} Y \right]_{\alpha\beta} + \sum_j \frac{\mathcal{P}_\alpha(j) \mathcal{P}_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \right] \qquad \text{(II.6.9)}$$

Cette expression est identique à (II.5.9) quand ω tend vers zéro. Pour des fréquences très grandes, la constante diélectrique optique s'écrit :

$$\varepsilon^{\infty}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{V} \sum_{KK'} \left[Y . (D^{(o)})^{-1} . Y \right]_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.6.10)}$$

Dans l'approximation des ions rigides : $(D^{(o)})^{-1} = 0$ et par conséquent la constante diélectrique optique devient :

$$\varepsilon^{\infty . I.R}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.6.11)}$$

Les fréquences d'absorption infrarouge sont obtenues en éliminant $E^{(o)}$ et $P^{(o)}$ des équations (II.6.3) et (II.6.4) à l'aide de la relation (II.4.3). Les 3(n-1) valeurs propres non nulles de l'équation résultante sont alors les fréquences d'absorption infrarouge qui, en général, sont peu différentes des fréquences ω_j.

Dans le chapitre suivant, nous exposerons les simplifications de ces formules pour certaines conditions de symétrie de la cellule élémentaire du cristal.

CHAPITRE III

SIMPLIFICATIONS DES FORMULES DU SHELL MODEL POUR DES CRISTAUX A SYMETRIE ELEVEE

I. CHAQUE ATOME EST UN CENTRE D'INVERSION

Dans ce cas, tous les termes du développement des matrices au premier ordre, les quantités $(\alpha\lambda,\beta\gamma)$ de la relation (II.4.11) et les constantes piézoélectriques sont nuls. De plus, les calculs montrent que les autres expressions figurant dans les constantes élastiques dépendent seulement des interactions entre " coeurs " et non des polarisabilités ; les constantes élastiques sont indépendantes des polarisabilités électroniques (Szigetti[17], Herpin[18]).

II. CRISTAUX " DIAGONALEMENT CUBIQUES "

Les cristaux " diagonalement cubiques " sont ceux pour lesquels tous les atomes se situent sur des axes ternaires de symétrie (par exemple la structure blende).

Définissons le champ électrique effectif $\vec{\mathcal{E}}$ égal à la somme du champ électrique macroscopique, défini précédemment, et du champ de Lorentz égal à $4\pi/3$ fois la polarisation électrique du réseau. Ce champ effectif correspond à la force s'exerçant sur un atome due aux interactions coulombiennes de toutes les charges ponctuelles et de tous les dipôles dans le réseau. Pour des cristaux diagonalement cubiques $\vec{\mathcal{E}}$ est le même à chaque site du réseau lorsque $\vec{y} = 0$.

Si nous représentons $\vec{\mathcal{E}}$ par une matrice à 3n dimensions, $\underset{\sim}{\mathcal{E}}$, pour $\vec{y} = 0$ nous pouvons écrire les équations du mouvement du " shell model " de manière à séparer complètement la contribution à longue portée, exprimée par $\underset{\sim}{\mathcal{E}}$, et la contribution à courte portée faisant intervenir les matrices $\underset{\sim}{R}^{(0)}$, $\underset{\sim}{T}^{(0)}$ et $\underset{\sim}{\mathcal{S}}^{(0)}$:

$$M.\ddot{u}^{(0)} = R^{(0)}.u^{(0)} + T^{(0)}.w^{(0)} - Z.\mathcal{E} \qquad \text{(III.2.1)}$$

$$- T^{(0)t}.u^{(0)} + \mathcal{S}^{(0)}.w^{(0)} - Y.\varepsilon \qquad \text{(III.2.2)}$$

la matrice de charge apparente X est maintenant remplacée par la matrice de charge effective $\bar{X}$:

$$\bar{X} = Z - T^{(0)}.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.Y \qquad \text{(III.2.3)}$$

elle exprime la modification de la charge ionique Z par les interactions à courte portée entre " coeurs " et " coquilles " et entre " coquilles " voisines. Dans l'approximation des ions rigides la charge apparente $\underset{\sim}{X}$ et la charge effective $\bar{\underset{\sim}{X}}$ se confondent avec la charge ionique $\underset{\sim}{Z}$.

La matrice du premier ordre $F_\gamma^{(1)}$ de la relation (II.3.8) est remplacée par :

$$\bar{F}_\gamma^{(1)} = A_\gamma^{(1)} - T^{(0)}.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.N_\gamma^{(1)} \qquad \text{(III.2.4)}$$

Les résultats que l'on obtient sont alors :

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda] = \frac{1}{8\pi^2 V}\sum_{KK'}(A_{\alpha\beta}^{(2)})_{\gamma\lambda} \qquad \text{(III.2.5)}$$

$$(\alpha\beta,\gamma\lambda) = -\frac{1}{4\pi^2 V}\sum_{KK'}\Big[(\bar{F}_\gamma^{(1)})^t.(I^{(0)})^{-1}.F_\lambda^{(1)} + (N_\gamma^{(1)})^t.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.N_\lambda^{(1)}\Big]_{\alpha\beta} \qquad \text{(III.2.6)}$$

$$[\beta,\alpha\gamma] = -\frac{1}{2\pi V}\sum_{KK'}\Big[(\bar{F}_\gamma^{(1)})^t.(I^{(0)})^{-1}.\bar{X} + (N_\gamma^{(1)})^t.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.Y\Big]_{\alpha\beta} \qquad \text{(III.2.7)}$$

où $(I^{(0)})^{-1}$ est la matrice inverse effective de $\left[R^{(0)}-T^{(0)}.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.(T^{(0)})^t\right]$.

Les expressions (III.2.5) à (III.2.7) ont les mêmes

propriétés de symétrie que celles obtenues pour le cas général ; les constantes élastiques ont les mêmes expressions mais elles correspondent au cas du champ effectif constant et non à celui du champ macroscopique constant.

La polarisabilité d'une cellule élémentaire peut être exprimée de la même manière que la susceptibilité dans le chapitre précédent. Pour des fréquences très grandes, la polarisabilité d'une cellule élémentaire est donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \bar{Y}.(\mathcal{E}^{(0)})^{-1}.\bar{Y} \qquad \text{(III.2.8)}$$

et pour des fréquences très basses par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[(\bar{X})^t.(I^{(0)})^{-1}.\bar{X} + \bar{Y}.(\mathcal{E}^{(0)})^{-1}.\bar{Y} \right] \qquad \text{(III.2.9)}$$

La polarisabilité des cristaux diagonalement cubiques étant reliée à la constante diélectrique par la formule de Clausius-Mosotti, on a :

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha} \qquad \text{(III.2.10)}$$

Pour des cristaux diagonalement cubiques, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes à champ macroscopique constant ; leurs relations avec celles à champ effectif constant sont :

$$C_{11}^{\mathcal{E}} = C_{11}^{E} \qquad \text{(III.2.11)}$$

$$C_{12}^{\mathcal{E}} = C_{12}^{E} \qquad \text{(III.2.12)}$$

$$C_{44}^{\mathcal{E}} = C_{44}^{E} + \frac{4\pi}{\varepsilon+2}(e_{14}^{E})^2 \qquad \text{(III.2.13)}$$

$$\epsilon_{14}^{\xi} = \frac{3}{\epsilon+2}\,\epsilon_{14}^{F} \qquad \text{(III.2.14)}$$

l'indice supérieur ξ signifie un champ effectif constant alors que l'indice E un champ macroscopique constant.

III. CRISTAUX AVEC DES SYMETRIES ELEVEES

Si la symétrie du cristal est suffisamment élevée, on peut choisir les axes de coordonnées de sorte que la matrice 3n x 3n (n = nombre d'atomes dans la cellule élémentaire) d'ordre zéro puisse s'écrire sous forme de trois sous-matrices $\underset{\sim}{A}^{(0)}_{\alpha\alpha}$ avec $A^{(0)}_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha \neq \beta$:

$$A^{(0)} = \begin{pmatrix} \underset{\sim}{A}^{(0)}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A^{(0)}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A^{(0)}_{33} \end{pmatrix}$$

où chaque sous-matrice $\underset{\sim}{A}^{(0)}_{\alpha\alpha}$ est de dimension n. Ceci est toujours possible pour des cristaux diagonalement cubiques.

Le produit de $A^{(0)}$ avec d'autres matrices, son inverse et sa transposée, peuvent alors s'écrire à l'aide de ces sous-matrices. Lorsque toutes les matrices d'ordre zéro sont décomposées de la même manière, $\underset{\sim}{F}^{(1)}_{\gamma}$ devient :

$$(F^{(1)}_{\alpha\gamma}) = (A^{(1)}_{\alpha\gamma}) - (B^{(0)}_{\alpha\alpha}).(D^{(0)}_{\alpha\alpha})^{-1}.(N^{(1)}_{\alpha\gamma})_{\gamma} \qquad \text{(III.3.1)}$$

alors que la matrice des charges apparentes $\underset{\sim}{X}$ s'écrit :

$$\underset{\sim}{X}_{\alpha\alpha} = \underset{\sim}{Z}_{\alpha\alpha} - (\underset{\sim}{B}^{(0)}_{\alpha\alpha}).(\underset{\sim}{D}^{(0)}_{\alpha\alpha})^{-1}.(\underset{\sim}{Y}_{\alpha\alpha}) \qquad \text{(III.3.2)}$$

La contribution (II.4.6) aux constantes élastiques pour la contrainte externe est inchangée, mais la contribution (II.4.7) due aux contraintes s'écrit :

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda) = -\frac{1}{4\pi^2 V}\sum_{KK'\mu}\left[(F^{(1)}_{\mu\alpha})^t_{\gamma}.(L^{(0)}_{\mu\mu})^{-1}.(F^{(1)}_{\mu\beta})_{\lambda} + \right.$$

$$\left. + N^{(1)})^t.(D^{(0)})^{-1}.(N^{(1)})\right] \qquad \text{(III.3.3)}$$

La constante piézoélectrique s'exprime maintenant sous la forme :

$$[\beta,\alpha\gamma] = -\frac{1}{2\pi V}\sum_{KK'}\left[(F^{(1)}_{\beta\alpha})^t_{\gamma}.(L^{(0)}_{\beta\beta})^{-1}.X_{\beta\beta} + \right.$$

$$\left. + (N^{(1)}_{\beta\alpha})^t_{\gamma}.(D^{(0)}_{\beta\beta})^{-1}.(Y_{\beta\beta})\right] \qquad \text{(III.3.4)}$$

et la constante diélectrique statique par :

$$\varepsilon^{o}_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{4\cdot}{V}\sum_{KK'}\left[(X_{\alpha\alpha})^t.(L^{(0)}_{\alpha\alpha})^{-1}.X_{\alpha\alpha} + (Y_{\alpha\alpha}).(D^{(0)}_{\alpha\alpha})^{-1}(Y_{\alpha\alpha})\right]$$

$$\varepsilon^{o}_{\alpha\beta} = 0 \text{ si } \alpha \neq \beta$$

Les autres formules du paragraphe précédent peuvent être modifiées de manière semblable. Pour les cristaux diagonalement cubiques une simplification supplémentaire est possible car $(F^{(1)}_{\mu\alpha})_{\beta}$ et $(N^{(1)}_{\mu\alpha})_{\beta}$ sont nulles sauf si μ, α, γ, sont tous différents. La sommation sur μ dans (III.3.3) peut alors être omise pourvu que l'on retienne uniquement des indices différents.

IV. CRISTAUX DIAGONALEMENT CUBIQUES AVEC DEUX ATOMES PAR CELLULE ELEMENTAIRE (n=2)

Dans ces conditions, les sous-matrices d'ordre zéro sont de dimension 2. Comme, en plus, elles sont les mêmes pour tout α, on supprime l'indice α des formules.

a) La polarisabilité optique

Les seules matrices apparaissant dans l'expression de la polarisabilité optique sont $\underset{\sim}{Y}$ et $(\underset{\sim}{\mathcal{L}}^{(0)})^{-1}$. D'autre part, dans

les équations du " shell model ", figurent deux paramètres arbitraires ; l'un représente le rapport des charges sur les " coquilles ", on peut le choisir de sorte que $\underset{\sim}{T}^{(0)}$ soit symétrique ; l'autre paramètre est laissé libre.

Les éléments de $(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$(\mathcal{J}^{(0)})^{-1} = \begin{pmatrix} \pi_1 & \pi_2 \\ \pi_2 & \pi_3 \end{pmatrix}$$

et la matrice $\underset{\sim}{Y}$ sous la forme :

$$\underset{\sim}{Y} = e \begin{pmatrix} Y_1 & 0 \\ 0 & Y_2 \end{pmatrix}$$

$(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}$ est symétrique car $\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)}$ est symétrique (cf. équation II.3.2) ; e est la charge de l'électron. La polarisabilité optique s'écrit alors :

$$\boxed{\alpha' = \frac{e^2}{V}\left[Y_1^2 \pi_1 + Y_2^2 \pi_3 + 2Y_1 Y_2 \pi_2\right]} \qquad \text{(III.4.1)}$$

pour le modèle des ions rigides $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 = 0$ donc $\alpha^{\infty} = 0$.

b) La polarisabilité statique

La matrice $T^{(0)}$ étant symétrique, on peut l'écrire sous la forme (cf. équation II.3.5) :

$$T^{(0)} = \begin{pmatrix} T_0 & -T_0 \\ -T_0 & T_0 \end{pmatrix}$$

alors que (III.2.3) nous permet d'exprimer la matrice des charges effectives $\underset{\sim}{\bar{X}}$ sous la forme :

$$\underset{\sim}{\bar{X}} = \begin{pmatrix} Z+T_0 Y_1(\pi_2-\pi_1) & Y_2 T_0(\pi_3-\pi_2) \\ T_0 Y_1(\pi_1-\pi_2) & -Z+T_0 Y_2(\pi_2-\pi_3) \end{pmatrix} \qquad \text{(III.4.2)}$$

la matrice Z est aussi représentée par :

$$Z = e \begin{pmatrix} Z & \\ 0 & -Z \end{pmatrix}$$

L'inverse effective de la matrice $(I^{(0)})$ est :

$$(I^{(0)})^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \qquad \text{(III.4.3)}$$

avec $1/I = R_0 - T_0^2 . (\pi_1 + \pi_3 - 2\pi_2)$ et R_0 est une composante de la matrice $R^{(0)}$:

$$R^{(0)} = \begin{pmatrix} R_0 & -R_0 \\ -R_0 & R_0 \end{pmatrix}$$

La polarisabilité statique s'écrit alors :

$$\chi^{(0)} = \frac{e^2}{V}\left[\frac{\{Z - T_0[Y_1\pi_1 - Y_2\pi_3 - (Y_1 - Y_2)\pi_2]\}^2}{P_0 - T_0^2(\pi_1 + \pi_3 - 2\pi_2)} + Y_1^2\pi_1 + Y_2^2\pi_3 + 2Y_1Y_2\pi_2\right] \qquad \text{(III.4.4)}$$

Les équations (III.4.1) et (III.4.4) sont identiques à celles obtenues par Woods[6] et par Cochran[15].

c) La constante piézoélectrique

Pour des cristaux diagonalement cubiques les matrices $(\underset{\sim}{A}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ et $(\underset{\sim}{B}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ ont des éléments non nuls seulement si $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$. La matrice $(\underset{\sim}{B}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ peut s'écrire :

$$(\underset{\sim}{B}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma = (\underset{\sim}{T}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma + \underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}^{(1)}.\underset{\sim}{Y}$$

où $\underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}^{(1)}$ est une matrice composée des coefficients coulombiens au premier ordre, multipliée par la charge :

$$Z.C^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & C_1 \\ C_1 & 0 \end{pmatrix} .eZ$$

On peut utiliser une expression semblable pour $A^{(1)}$ et $(\bar{F}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ à l'aide de la relation (III.2.4) :

$$(\bar{F}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma = (\bar{R}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma + [(T^{(1)})_\gamma]^t . (\mathcal{J}^{(0)})^{-1} . (T^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma - \bar{X}.Z.C^{(1)}$$

Les équations (III.2.7) et (III.2.8) nous donnent alors la constante piézoélectrique à champ effectif constant :

$$e^{\mathcal{E}}_{\epsilon,\alpha\gamma} = - \frac{1}{2\pi V} \sum_{KK'} \Big[-(T^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma . (\mathcal{J}^{(0)})^{-1} . Y +$$

$$+ \left[(\bar{R}^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma + [T^{(1)}]^t . (\mathcal{J}^{(0)})^{-1} . (T^{(1)}_{\alpha\beta})^t_\gamma \right]^t . (I^{(0)})^{-1} . \bar{X} -$$

$$- Z C^{(1)} \left[Y . (\mathcal{J}^{(0)})^{-1} . Y + (\bar{X})^t . (I^{(0)})^{-1} . \bar{X} \right] \Big] \qquad \text{(III.4.5)}$$

Lorsque la matrice $Z.C^{(1)}$ multiplie une autre matrice, elle change les lignes et les colonnes et multiplie chaque terme par eZC_1 ; la somme sur tous les éléments de matrice après multiplication par $Z.C^{(1)}$ est la même qu'avant multiplication, à un facteur eZC_1 près. En utilisant cette propriété de $Z.C^{(1)}$ on peut écrire le dernier terme de (III.4.5) sous la forme $eZC_1 \alpha^\circ V$ où α° est la polarisabilité statique. Par ailleurs, la matrice $(R^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ est antisymétrique et peut s'écrire :

$$(R^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma = \begin{pmatrix} 0 & R_1 \\ -R_1 & 0 \end{pmatrix}$$

alors que $(T^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma$ s'écrit :

$$(T^{(1)}_{\alpha\beta})_\gamma = \begin{pmatrix} 0 & T_1 \\ T_2 & 0 \end{pmatrix}$$

Dans ces conditions, la constante piézoélectrique devient :

$$e^{\mathcal{E}}_{\beta,\alpha\gamma} = \frac{e}{2\pi V}\left[Y_1T_1\pi_2 + Y_2T_1\pi_3 + Y_1T_2\pi_2 + Y_2T_2\pi_2 + ZC_1\alpha^\circ V + \right.$$

$$\left. + \frac{R_1+T_0(T_2\pi_1-T_2\pi_2+T_1\pi_2-T_1\pi_3)}{R_0-T_0^2(\pi_1+\pi_3-2\pi_2)} \cdot \left[Y_1T_0(\pi_1-\pi_2)+Y_2T_0(\pi_2-\pi_3)-Z\right]\right] \qquad \text{(III.4.6)}$$

Cette expression se simplifie considérablement si $\underset{\sim}{T}^{(1)}$ est antisymétrique. Woods[6] et Cochran[9] ont montré que cette hypothèse est généralement valable ; on obtient alors :

$$e^{\mathcal{E}}_{\beta,\alpha\gamma} = -\frac{e}{2\pi V}\left[Z \cdot \frac{R_1-T_0T_1(\pi_1+\pi_3-2\pi_2)}{R_0-T_0^2(\pi_1+\pi_3-2\pi_2)} - ZC_1\alpha^\circ V + \right.$$

$$\left. + \frac{R_0T_1-T_0R_1}{R_0-T_0^2(\pi_1+\pi_3-2\pi_2)} \cdot \left[\pi_1Y_1-\pi_3Y_2-\pi_2(Y_1-Y_2)\right]\right] \qquad \text{(III.4.7)}$$

Cette expression montre immédiatement que la constante piézoélectrique n'est pas nulle même si la charge électronique est nulle, sauf si :

$$\left.\begin{array}{c} \dfrac{P_1}{R_0} = \dfrac{T_1}{T_0} \\ \text{ou si} \\ Y_1 = Y_2 \text{ et } \pi_1 = \pi_3 \end{array}\right\} \qquad \text{(III.4.8)}$$

La seconde de ces conditions est satisfaite si les deux constituants du cristal sont identiques ; dans ce cas particulier, la charge ionique sera nulle et l'on n'observera pas d'effet piézoélectrique.

d) Les constantes élastiques

Les constantes élastiques proviennent des contributions dues à la contrainte externe (III.2.5) et à la contrainte interne (III.2.6). Alors que la première ne peut être simplifiée sans la connaissance de la structure cristalline, la seconde seule est nécessaire pour le calcul de c_{44} dans les cristaux diagonalement cubiques.

Dans l'approximation correspondant aux conditions (III.4.8), l'équation (III.2.6) s'écrit :

$$(\ ,\ )^{\xi} = \frac{i}{4\pi^2 V\ K\tilde{K}'}\Big[(\underset{\sim}{R}^{(1)}-\underset{\sim}{T}^{(1)}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{T}^{(0)}).(\underset{\sim}{I}^{(0)})^{-1}.$$

$$.(\underset{\sim}{R}^{(1)}-\underset{\sim}{T}^{(0)}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{T}^{(1)})+\underset{\sim}{T}^{(1)}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{T}^{(1)} -$$

$$-2\{\underset{\sim}{T}^{(1)}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{Y}+(\underset{\sim}{R}^{(1)}-\underset{\sim}{T}^{(1)}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{T}^{(0)}).(\underset{\sim}{I}^{(0)})^{-1}.\bar{\underset{\sim}{X}}\}\underset{\sim\sim}{Z}\underset{\sim\sim}{C}^{(1)}-$$

$$-\underset{\sim\sim}{Z}\underset{\sim\sim}{C}^{(1)}\{\underset{\sim}{Y}.(\underset{\sim}{\mathcal{J}}^{(0)})^{-1}.\underset{\sim}{Y}+(\bar{\underset{\sim}{X}})^{t}.(\underset{\sim}{I}^{(0)})^{-1}.\bar{\underset{\sim}{X}}\}.\underset{\sim}{Z}.\underset{\sim}{C}^{(1)}\Big] \qquad \text{(III.4.9)}$$

Le troisième terme dans cette expression est $-2eZ.C^{(1)}$ fois la partie de la constante piézoélectrique qui est indépendante de la polarisabilité ; le dernier terme est, d'après (III.2.9), $-e^2Z^2C_1^2.\alpha^{\circ}V$.

Nous pouvons donc écrire cette expression sous la forme :

$$(\ ,\ )^{\xi} = \frac{1}{4\pi^2 V}\left[-\frac{R_1^2}{R_0}+2e^2Z^2C_1\frac{R_1}{R_0}-e^2Z^2C_1^2\alpha^{\circ}V\right] \qquad \text{(III.4.10)}$$

La relation (III.4.10) est la même que celle obtenue à l'aide du modèle des ions rigides, mais α° est maintenant défini par la relation (III.4.4).

e) La fréquence d'absorption infrarouge

La matrice dynamique peut être réduite sous la forme de trois matrices de dimension 2 lorsque $\vec{y} = 0$. La fréquence d'absorption infrarouge est alors égale à la fréquence de dispersion diélectrique et, dans la limite des grandes longueurs d'onde, à la fréquence transverse optique des vibrations du réseau. Dans notre cas, des cristaux diagonalement cubiques, l'équation du mouvement se simplifie en :

$$M\omega^2 u^{(0)} = \left[R^{(0)}-T^{(0)}.(\mathcal{J}^{(0)})^{-1}.(T^{(0)})^{t}\right]u^{(0)} - \bar{X}.\mathcal{E}^{(0)}$$

(III.4.11)

alors que la polarisation est donnée par :

$$\frac{1}{V}\sum_{\vec{K}} P^{(0)}(K) \quad \frac{1}{V}\sum_{\vec{K}} (\bar{X})^{t}.u^{(0)} + \frac{1}{V}\sum_{\vec{K}} Y.(\mathcal{S}^{(0)})^{-1}.Y.\mathcal{E}^{(0)} \qquad \text{(III.4.12)}$$

Le champ effectif peut s'écrire :

$$\mathcal{E}^{(0)} = - C_0.\mathcal{P}^{(0)}$$

où $\mathcal{P}^{(0)}$ est la polarisation macroscopique, un vecteur à trois dimensions, et C_0 une constante égale à $-4\pi/3$ pour des modes transverses optiques et à $8\pi/3$ pour des modes longitudinaux optiques.

Si M^* est la masse réduite du système : $M^* = M_1M_2/(M_1+M_2)$ la fréquence des modes optiques pour $\dot{y} = 0$ est donnée par :

$$\boxed{(M^{*}\omega^{2})_{\dot{y}=0} = R_0' + \frac{C_0(Z'e)^2}{V(1+\alpha^{\infty}C_0)}} \qquad \text{(III.4.13)}$$

où l'on a écrit :

$$R_0' = R_0 - T_0^2 \cdot (\eta_1 + \eta_3 - 2\eta_2)$$

$$Z' = Z - T_0 \cdot \left[Y_1\eta_1 + (Y_2 - Y_1)\eta_2 - Y_2\eta_3\right]$$

et α^{∞} est la polarisabilité optique donnée par l'équation (III.4.1).

Dans ce chapitre, nous avons donné les relations simplifiées pour les constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques ainsi que la fréquence d'absorption infrarouge, avec les paramètres du " shell model " pour des cristaux diagonalement cubiques.

Le chapitre suivant sera consacré à la détermination explicite des éléments de la matrice dynamique et de toutes les quantités macroscopiques, en fonction des paramètres microscopiques du " shell model " pour des cristaux du type blende.

CHAPITRE IV

MATRICE DYNAMIQUE POUR LA STRUCTURE BLENDE (IONS POLARISABLES) - CONSIDERATIONS DE SYMETRIE

I. INTRODUCTION

Le chlorure cuivreux (CuCl) appartient au groupe spatial symmorphique $T_d^2 = \bar{4}3$ m. Ce réseau est pratiquement celui du type diamant, à cette différence près, que les deux sous-réseaux à faces centrées sont constituées d'ions d'espèces différentes. Le réseau réciproque est du type cubique centré. La cellule élémentaire contient deux ions dont les positions générales dans le réseau sont données par :

$$\vec{x}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} = \frac{a}{2}\left\{(\ell_2 + \ell_3 + \frac{k-1}{2})\vec{e}_x + (\ell_3 + \ell_1 + \frac{k-1}{2})\vec{e}_y + (\ell_1 + \ell_2 + \frac{k-1}{2})\vec{e}_z\right\} \qquad \text{(IV.1.1)}$$

Dans cette expression, ℓ_1, ℓ_2 et ℓ_3 sont des nombres entiers, k=1, 2 identifie l'espèce d'ion : k=1 correspond à Cl et k=2 à Cu. $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ et $\vec{e}_z$ sont des vecteurs unitaires suivant les trois axes cartésiens centrés sur l'ion k=1 ; $a = 2x_o = 5{,}4057.10^{-8}$ cm est le paramètre du réseau de CuCl.

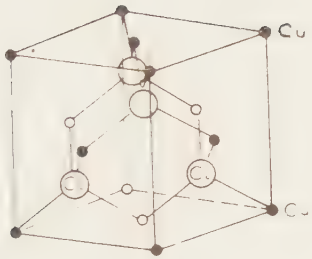
La figure (IV,1) montre la cellule cubique de CuCl ainsi que sa première zone de Brillouin. Les vecteurs de base de la cellule élémentaire sont définis par :

$$\vec{a}_1 = a.(\vec{e}_y+\vec{e}_z)/2 \; ; \; \vec{a}_2 = a.(\vec{e}_z+\vec{e}_x)/2 \; ; \; \vec{a}_3 = a.(\vec{e}_x+\vec{e}_y)/2$$

et ceux du réseau réciproque par la relation : $\vec{a}_i.\vec{b}_j = \delta_{ij}$, d'où :

$$\vec{b}_1 = (-\vec{e}_x+\vec{e}_y+\vec{e}_z)/a \; ; \; \vec{b}_2 = (\vec{e}_x-\vec{e}_y+\vec{e}_z)/a \; ; \; \vec{b}_3 = (\vec{e}_x+\vec{e}_y-\vec{e}_z)/a$$

La cellule élémentaire possède vingt quatre éléments



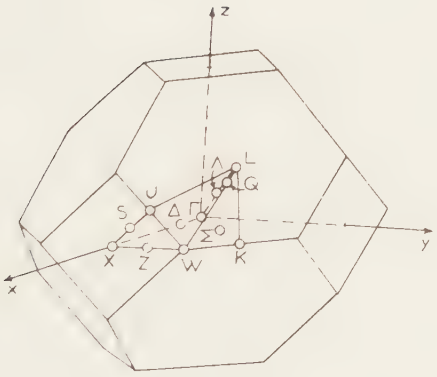


Figure IV.1

Maille cubique de CuCl type blende et première zone de Brillouin.

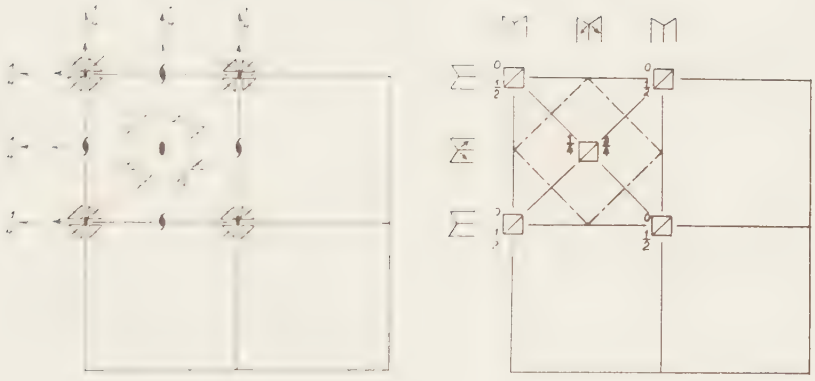


Figure IV.2

Eléments de symétrie de la cellule élémentaire de la structure blende

de symétrie représentés sur la figure (IV,2) ; comme le groupe spatial T_d^2 est symmorphique, aucun de ces éléments n'est associé à une translation non primitive du réseau réel.

Plusieurs études expérimentales des vibrations du réseau de CuCl[62 à 65] ainsi que deux études théoriques préliminaires que nous avons effectuées[66,67] ont montré que le chlorure cuivreux est un composé partiellement ionique. La polarisabilité des ions Cu^+ et Cl^- étant assez grande, le modèle simplifié des ions rigides ne doit pas conduire à des résultats très satisfaisants, c'est pourquoi nous avons appliqué la théorie du " shell model ".

D'après la théorie exposée aux chapitres précédents, nous devons déterminer la forme des matrices de couplage à courte portée avant de calculer la matrice dynamique.

II. MATRICES DE COUPLAGE ENTRE IONS (COURTE PORTEE)

Pour l'application du modèle des ions polarisables, ou " shell model ", nous supposons que les interactions à courte portée ne s'étendent pas au delà des ions seconds voisins et qu'elles sont du type de forces tensorielles . Comme les constantes de force pour les interactions entre seconds voisins sont petites devant les constantes entre premiers voisins, nous admettons qu'elles sont égales pour les deux types d'ions et qu'elles traduisent des interactions transmises par les coquilles : $R(^{\ell-\ell'}_{22}) = R(^{\ell-\ell'}_{11})$. Seules les interactions entre premiers voisins sont affectées par la polarisabilité des ions.

Les polarisabilités des ions libres $Cu^+(1,6.10^{-24}\ cm^3)$ et $Cl^-(2,974.10^{-24}\ cm^3)$ sont comparables et nous ne pouvons pas négliger l'une par rapport à l'autre.

Le double du rayon ionique de l'ion libre Cu^+ $(2.0,96.10^{-8}$ cm) est petit devant la distance dans le réseau des ions Cu^+ seconds voisins $(3,88.10^{-8}$ cm). En première approximation, on pourrait négliger l'interaction entre Cu^+ seconds voisins ; nous avons préféré garder cette interaction mais transmise par les coquilles seulement.

A l'aide de ces hypothèses, il est nécessaire de déterminer les matrices de couplage, à courte portée, entre ions (cf. chapitre I, paragraphe I), c'est-à-dire les matrices $\underset{\sim}{R}$, $\underset{\sim}{T}$ et $\underset{\sim}{S}$ des équations (I.2.22) et (I.2.23). Ces matrices contiennent

neuf éléments, en général indépendants.

La théorie des groupes[31,32] (voir aussi appendice A7) permet de préciser la forme des matrices de couplage ainsi que le nombre de paramètres indépendants nécessaires (cf. chapitre I, paragraphe IId).

En effet, les opérations de symétrie du groupe spatial laissent le potentiel du réseau invariant sous leur action. Soit :

$$\vec{x}\binom{\ell}{k} = \vec{x}(\ell) + \vec{x}(k) = \vec{x}^{o}\binom{\ell}{k} + \vec{u}\binom{\ell}{k} \qquad \text{(IV.2.1)}$$

où $\vec{x}^{o}\binom{\ell}{k}$ est le vecteur associé à la position d'équilibre de l'ion et $\vec{u}\binom{\ell}{k}$ le vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre. Les vecteurs sont définis dans le repère cartésien lié au cristal.

Une opération de symétrie du groupe spatial peut être écrite sous la forme d'une matrice de transformation $\underset{\sim}{\mathcal{C}}$ [69], éventuellement associée à une translation non primitive dans le cas de groupes non symmorphiques. On applique cette opération sur un site $\binom{\ell}{k}$ du réseau et on obtient :

$$\vec{x}\binom{L}{K} = \underset{\sim}{\mathcal{C}}\, \vec{x}\binom{\ell}{k} \qquad \text{(IV.2.2)}$$

L et K étant les nouvelles valeurs de ℓ et k respectivement.

Dans ces conditions, les matrices de couplage $\underset{\sim}{R}$, qui ne dépendent que de $\ell - \ell'$ [1], suivent la loi de transformation suivante :

$$\underset{\sim}{R}\binom{L-L'}{KK'} = \underset{\sim}{\mathcal{C}}\, \underset{\sim}{R}\binom{\ell-\ell'}{kk'}\, \underset{\sim}{\mathcal{C}}^{t} \qquad \text{(IV.2.3)}$$

où $\underset{\sim}{\mathcal{C}}^{t}$ est la matrice transposée de $\underset{\sim}{\mathcal{C}}$.

Si l'opération de symétrie conserve la liaison entre les ions $\binom{\ell}{k}$ et $\binom{\ell'}{k'}$, c'est-à-dire si $L = \ell$, $L' = \ell'$, $K = k$ et $K' = k'$, la matrice $\underset{\sim}{R}$ de départ doit demeurer invariante vis à vis de cet opérateur.

Examinons en détail un cas particulier. Commençons donc par supposer une forme générale pour l'interaction de l'ion en

position (0,0,0) avec l'ion en position a.(1,1,1)/4 par exemple. L'axe ternaire $\underset{\sim}{\tau}_3^{111}$ dirigé suivant la direction [1,1,1] du réseau réel conserve cette liaison et l'on peut écrire :

$$\underset{\sim}{\tau}_3^{111}\ R\left(\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right)\left(\underset{\sim}{\tau}_3^{111}\right)^t = R\left(\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right)$$

de même le plan de symétrie $\underset{\sim}{\tau}_M^{x=y}$:

$$\underset{\sim}{\tau}_M^{x=y}\ R\left(\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right)\left(\underset{\sim}{\tau}_M^{x=y}\right)^t = R\left(\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right)$$

on déduit très aisément que la matrice de couplage a la forme suivante :

$$\underset{\sim}{R}\left(\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right) = -\frac{e^2}{V}\begin{pmatrix}\alpha_R & \beta_R & \beta_R\\ \beta_R & \alpha_R & \beta_R\\ \beta_R & \beta_R & \alpha_R\end{pmatrix}$$

où $-e^2/V$ (V = volume de la cellule élémentaire) est un facteur de dimensions. Les éléments de symétrie ne laissent subsister que deux éléments indépendants α_R et β_R.

En appliquant les autres éléments de symétrie on détermine les autres matrices de couplage $R\left(\begin{smallmatrix}0\\i\end{smallmatrix}\right)$ (i = 2, 3, 4) entre ions premiers voisins.

De même pour les seconds voisins on trouve :

$$R\left(\begin{smallmatrix}0\\5\end{smallmatrix}\right) = -\frac{e^2}{V}\begin{pmatrix} & \nu & \delta\\ \nu & \mu & \delta\\ \delta & \delta & \end{pmatrix}$$

où l'ion n° 5 est situé à la position a.(2,2,0)/4. Les éléments de symétrie laissent subsister quatre éléments indépendants.

Les tableaux (IV.A) et (IV.B) donnent la forme de ces matrices.

Les matrices $\underset{\sim}{R}\left(\begin{smallmatrix}\ell-\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right)$ dont nous venons de déterminer les formes sont celles représentant les interactions entre " coeurs " (noyaux plus électrons internes) ; les interactions $\underset{\sim}{S}$ entre " coquilles " et $\underset{\sim}{T}$ entre " coquilles " et " coeurs ", ont évidemment les mêmes formes mais les valeurs des paramètres

Tableau (IV.A)

s	x(s)	y(s)	z(s)	s	s	s	s	s	x(s)	y(s)	z(s)
s^*	$-x(s^*)$	$-y(s^*)$	$-z(s^*)$	s^*	s^*	s^*	s^*	s^*	$-x(s^*)$	$-y(s^*)$	$-z(s^*)$
0	0	0	0	5	17	35	47	59	Q	Q	R
1	1	1	1	6	18	36	48	60	Q	R	Q
2	1	-1	-1	7	19	37	49	61	R	Q	Q
3	-1	1	-1	8	20	38	50	62	-Q	Q	-R
4	-1	-1	1	9	21	39	51	63	-Q	-R	Q
				10	22	40	52	64	-R	-Q	Q
29	0	0	4	11	23	41	53	65	Q	-Q	-R
30	0	4	0	12	24	42	54	66	Q	-R	-Q
31	4	0	0	13	25	43	55	67	-R	Q	-Q
32	0	0	-4	14	26	44	56	68	-Q	-Q	R
33	0	-4	0	15	27	45	57	69	-Q	R	-Q
34	-4	0	0	16	28	46	58	70	R	-Q	-Q

Coordonnées rectangulaires Q et R des sites du réseau s et s^* pour la structure blende, en unités (a/4) (a = paramètre du réseau).

. Les premiers voisins de s ou s^* = 0 sont donnés par $1 \leq s$ ou $s^* \leq 4$.

. Les seconds voisins par $5 \leq s$ ou $s^* \leq 16$ avec Q = 2 et R = 0.

. Les troisièmes voisins par $17 \leq s$ ou $s^* \leq 28$ avec Q = -1 et R = -3.

. Les quatrièmes voisins par $29 \leq s$ ou $s^* \leq 34$ avec Q = 3 et R = 1.

. Les cinquièmes voisins par $35 \leq s$ ou $s^* \leq 46$ avec Q = 3 et R = 1.

. Les sixièmes voisins par $47 \leq s$ ou $s^* \leq 58$ avec Q = 2 et R = 1.

. Les septièmes voisins par $59 \leq s$ ou $s^* \leq 70$ avec Q = -2 et R = -4.

(D'après Herman[7]).

Si s représente l'un des types d'ions, s^* représente l'autre.

A

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

B

$$\begin{pmatrix} \alpha & \bar{\beta} & \bar{\beta} \\ \bar{\beta} & \alpha & \beta \\ \bar{\beta} & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

C

$$\begin{pmatrix} \alpha & \bar{\beta} & \beta \\ \bar{\beta} & \alpha & \bar{\beta} \\ \beta & \bar{\beta} & \alpha \end{pmatrix}$$

D

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \bar{\beta} \\ \beta & \alpha & \bar{\beta} \\ \bar{\beta} & \bar{\beta} & \alpha \end{pmatrix}$$

E

$$\begin{pmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ \gamma & \gamma & \lambda \end{pmatrix}$$

H

$$\begin{pmatrix} \mu & \bar{\nu} & \delta \\ \bar{\nu} & \mu & \bar{\delta} \\ \gamma & \bar{\gamma} & \lambda \end{pmatrix}$$

K

$$\begin{pmatrix} \mu & \bar{\nu} & \bar{\delta} \\ \bar{\nu} & \mu & \delta \\ \gamma & \gamma & \lambda \end{pmatrix}$$

N

$$\begin{pmatrix} \mu & \nu & \bar{\delta} \\ \nu & \mu & \bar{\delta} \\ \bar{\gamma} & \bar{\gamma} & \lambda \end{pmatrix}$$

F

$$\begin{pmatrix} \mu & \delta & \nu \\ \gamma & \lambda & \gamma \\ \nu & \delta & \mu \end{pmatrix}$$

I

$$\begin{pmatrix} \mu & \delta & \bar{\nu} \\ \gamma & \lambda & \bar{\gamma} \\ \bar{\nu} & \bar{\delta} & \mu \end{pmatrix}$$

L

$$\begin{pmatrix} \mu & \bar{\delta} & \bar{\nu} \\ \bar{\gamma} & \lambda & \gamma \\ \bar{\nu} & \delta & \mu \end{pmatrix}$$

O

$$\begin{pmatrix} \mu & \bar{\delta} & \nu \\ \bar{\gamma} & \lambda & \bar{\gamma} \\ \nu & \bar{\delta} & \mu \end{pmatrix}$$

G

$$\begin{pmatrix} \lambda & \gamma & \gamma \\ \delta & \mu & \nu \\ \delta & \nu & \mu \end{pmatrix}$$

J

$$\begin{pmatrix} \lambda & \gamma & \bar{\gamma} \\ \delta & \mu & \bar{\nu} \\ \bar{\delta} & \bar{\nu} & \mu \end{pmatrix}$$

M

$$\begin{pmatrix} \lambda & \bar{\gamma} & \gamma \\ \bar{\delta} & \mu & \bar{\nu} \\ \delta & \bar{\nu} & \mu \end{pmatrix}$$

P

$$\begin{pmatrix} \lambda & \bar{\gamma} & \bar{\gamma} \\ \bar{\delta} & \mu & \nu \\ \bar{\delta} & \nu & \mu \end{pmatrix}$$

Voisins	s ou s^*	$\hat{s}$ ou $\hat{s}^*$						Remarques
		A-D	A^t-D^t	E-J	K-P	E^t-J^t	K^t-P^t	
1°	0	1-4						
1°	0^*		1^*-4^*					
2°	0			5-10	11-16			avec $\gamma = -\delta$
2°	0^*					5^*-10^*	11^*-16^*	
3°	0			17-22	23-28			avec $\gamma=\delta$ et des "primes"
3°	0^*					17^*-22^*	23^*-28^*	
4°	0			29-34				$\gamma=\nu=\delta=0$ et des " secondes "
4°	0^*					29^*-34^*		
5°	0			35-40	41-46			$\gamma=\delta$ et des triples " prime "
5°	0^*					35^*-40^*	41^*-46^*	
6°	0			47-52	53-58	59-64	65-70	avec des quadruples " prime "
6°	0^*			59^*-64^*	65^*-70^*	47^*-52^*	53^*-58^*	

Tableau (IV.B)

Matrices des constantes de forces interioniques pour la structure blende. Les barres supérieures signifient des signes négatifs ; s (respectivement s^*) indique le n° de l'ion en interaction avec l'ion s (respectivement s^*). La partie inférieure du tableau donne la clé d'identification : les symboles A à P correspondent à la partie supérieure du tableau. les symboles A^t à P^t signifient les matrices transposées. Exemple : l'entrée 5-10 sous la collone E-J indique que la matrice E correspond à $\hat{s} = 5$, F à $\hat{s} = 6$, etc...

ne sont pas les mêmes ; ces différents paramètres seront distingués par des indices inférieurs R, S et T respectivement (cf. chapitre I, paragraphe IId).

Etant donné que l'introduction des paramètres de la matrice Y induit une relation de redondance, nous choisissons d'imposer la relation arbitraire $\alpha_R = \alpha_T$; nous supposons aussi que les interactions entre " coquilles " et " coeurs " sont symétriques, c'est-à-dire : $\underset{\sim}{T}(^{\ell-\ell'}_{kk'}) = \underset{\sim}{T}(^{\ell'-\ell}_{k'k})$.

III. LA MATRICE DYNAMIQUE

Nous avons vu (cf. chapitre I, paragraphe IId) que dans l'approximation du " shell model ", la matrice dynamique est obtenue par la résolution du système d'équations (I.4.7) et (I.4.8). On trouve :

$$\mathcal{D}(\vec{y}) = M^{-1/2}\left\{\left[\underset{\sim}{R}(\vec{y})+\underset{\sim}{Z}\underset{\sim}{C}(\vec{y})\underset{\sim}{Z}\right]-\left[\underset{\sim}{T}(\vec{y})+\underset{\sim}{Z}\underset{\sim}{C}(\vec{y})\underset{\sim}{Y}\right]\right.$$
$$\left.\left[\underset{\sim}{S}(y)+\underset{\sim}{K}+\underset{\sim}{Y}\underset{\sim}{C}(y)\underset{\sim}{Y}\right]^{-1}.\left[\underset{\sim}{T}^{\dagger}(\vec{y})+\underset{\sim}{Y}\underset{\sim}{C}(\vec{y})\underset{\sim}{Z}\right]\right\}M^{-1/2} \qquad \text{(IV.3.1)}$$

Rappelons que $\underset{\sim}{M}$, $\underset{\sim}{Z}$, $\underset{\sim}{Y}$ et $\underset{\sim}{K}$ sont des matrices diagonales représentant respectivement les masses, charges des " coeurs ", charges des " coquilles " et les constantes de forces de liaison " coeur " - " coquille " d'un même ion.

Les matrices $\underset{\sim}{R}(\vec{y})$, $\underset{\sim}{T}(\vec{y})$ et $\underset{\sim}{S}(\vec{y})$ sont les transformées de Fourier des matrices de couplage $\underset{\sim}{R}(^{\ell-\ell'}_{kk'})$, $\underset{\sim}{T}(^{\ell-\ell'}_{kk'})$ et $\underset{\sim}{S}(^{\ell-\ell'}_{kk'})$ du paragraphe précédent, par exemple.

$$R_{\alpha\beta}(^{\vec{y}}_{kk'}) = \sum_{\ell} R_{\alpha\beta}(^{\ell}_{kk'})e^{-i.\vec{y}.\vec{x}(^{\ell}_{kk'})}$$
$$= e^{-i.\vec{y}.[\vec{x}(k)-\vec{x}(k')]} \sum_{\ell} R_{\alpha\beta}(^{\ell}_{kk'})e^{-i.\dot{y}.\dot{x}(l)} \qquad \text{(IV.3.2)}$$

les indices α,β indiquent les composantes cartésiennes x, y, z. A l'aide de cette dernière relation nous obtenons :

$$
\left.
\begin{aligned}
R_{\alpha\alpha}(\vec{y}_{11}) &= \frac{e^2}{v}\left\{4\alpha_R+4\lambda(1-C_\beta C_\gamma)+4\mu[2-C_\alpha(C_\beta+C_\gamma)]\right\}\\
R_{\alpha\alpha}(\vec{y}_{12}) &= -\frac{e^2}{v}\left\{\alpha_R[1+E_{\alpha\beta}+E_{\beta\gamma}+E_{\gamma\alpha}]E\right\}\\
R_{\alpha\beta}(\vec{y}_{11}) &= \frac{e^2}{v}\left\{4\,S_\alpha S_\beta-i4\,C_\gamma(C_\alpha-C_\beta)\right\}\\
R_{\alpha\beta}(\vec{y}_{12}) &= -\frac{e^2}{v}\left\{-\beta_R[1+E_{\alpha\beta}-E_{\beta\gamma}-E_{\gamma\alpha}]E\right\}
\end{aligned}
\right\} \qquad \text{(IV.3.3)}
$$

où $C_\alpha = \cos\frac{ay_\alpha}{2}$, $S_\alpha = \sin\frac{ay_\alpha}{2}$, etc.. et $E_{\alpha\beta} = \exp\left[-i.(y_\alpha+y_\beta).\frac{a}{2}\right]$ etc.. $E = \exp\left[-i.(y_1+y_2+y_3).\frac{a\sqrt{3}}{4}\right]$; rappelons que $R(\vec{y}_{22}) = R(\vec{y}_{11})$ (cf. paragraphe II du présent chapitre).

Tous les éléments de $R(\vec{y}_{kk'})$ sont obtenus à l'aide de ces définitions et par la propriété d'hermiticité de la matrice dynamique. Les matrices $\underset{\sim}{T}(\vec{y}_{kk'})$ et $\underset{\sim}{S}(\vec{y}_{kk'})$ s'obtiennent en remplaçant l'indice inférieur R par T et S respectivement.

Le présent modèle introduit donc les quatorze paramètres suivants :

$$\alpha_R(=\alpha_T),\beta_R,\beta_T,\alpha_S,\beta_S,\mu,\lambda,\nu,\delta,Z_1(=-Z_2),Y_1,Y_2,K_1,K_2$$

Les éléments de la matrice $\underset{\sim}{C}(\vec{y}_{kk'})$ sont obtenus numériquement d'après la méthode d'Ewald[3]. Le résultat de ce calcul pour la structure blende sera donné au paragraphe III du chapitre suivant.

IV. FORME REDUITE GENERALE DE LA MATRICE DYNAMIQUE POUR DES DIRECTIONS ET DES POINTS DE SYMETRIE ELEVEE

Afin de pouvoir relier commodément les données macroscopiques aux paramètres du modèle, nous sommes amenés à simplifier la forme de la matrice dynamique par changement de base. La théorie des groupes, en particulier le formalisme de Maradudin et Vosko complété par Warren[32], permet de réduire la matrice dynamique et de la simplifier considérablement dans certaines directions de symétrie de l'espace réciproque (voir appendice A7). Nous allons considérer les points Γ, X, L et les lignes Δ, Λ, et Σ. Nous donnons aussi les notations de Kovalev[35](pour les

tables des représentations irréductibles et des caractères voir appendice A2).

. Point $\Gamma = k_{11} = (0,0,0)$; $g(k_{11}) = T_d = \bar{4}3\,m$:

Nous appellons $\underset{\sim}{\mathcal{V}}(k_{11}) = \{\underset{\sim}{\mathcal{V}}(k_{11},\mathcal{C})$ quel que soit $\mathcal{C} \in g(k_{11})\}$ la matrice réductible du groupe, qui commute avec la matrice dynamique. On trouve que :

$$\underset{\sim}{\mathcal{V}}(k_{11}) = 2\,\underset{\sim}{\mathcal{V}}^{(3)}_{15} \qquad \text{(IV.4.1)}$$

et que la matrice dynamique s'écrit sous la forme réduite générale :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}(k_{11}) = \begin{pmatrix} A' & C' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C^* & B' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^* & C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C^* & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A^* & C \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C^* & B \end{pmatrix}$$

Si l'on emploie la technique des opérateurs de projection, on trouve aussi la matrice unitaire $\underset{\sim}{U}^{-1}(k_{11})$ (écrite sous la forme générale) qui réduit la matrice dynamique et dont les colonnes sont les vecteurs propres représentant le mouvement des ions dans chaque mode normal du cristal :

$$\underset{\sim}{U}^{-1}(k_{11}) \begin{pmatrix} u_1 & u_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ v_1 & v_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_1 & u_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_1 & v_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u_1 & u_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_1 & v_2 \end{pmatrix}$$

Il est à noter que $A.B = C^2$, ce qui assure trois valeurs propres nulles correspondant aux modes acoustiques.

. Ligne $\Delta = k_6 = (z,0,0).2\pi/a$; $g(k_6) = mm2$:

$$\mathcal{V}(k_6) = 2\left(\Delta_1^{(1)} \oplus \Delta_3^{(1)} \oplus \Delta_4^{(1)}\right) \qquad \text{(IV.4.2)}$$

on peut montrer que $\Delta_3^{(1)}$ et $\Delta_4^{(1)}$ correspondent à la même valeur propre (renversement du temps) TO et TA et que les modes LO et LA appartiennent à $\Delta_1^{(1)}$.

$$\mathcal{D}(k_6) = \begin{pmatrix} A & E^* & 0 & 0 & 0 & 0 \\ E & C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & F^* & 0 & G^* \\ 0 & 0 & F & D & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G^* & B & F^* \\ 0 & 0 & G & 0 & F & D \end{pmatrix}$$

$$U^{-1}(k_6) = \begin{pmatrix} u_1 & 0 & u_2 & 0 & 0 & 0 \\ v_1 & 0 & v_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u_2' & 0 & u_1'' & u_1' & u_2'' \\ 0 & v_2' & 0 & v_1'' & v_1' & v_2'' \\ 0 & u_2' & 0 & -u_1'' & u_1' & -u_2'' \\ 0 & v_2' & 0 & -v_1'' & v_1' & -v_2'' \end{pmatrix}$$

Relations de compatibilité : $\Gamma_{15}^{(3)} = \Delta_1^{(1)} \oplus \Delta_3^{(1)} \oplus \Delta_4^{(1)}$

. Point $X = k_{10} = (1,0,0).2\pi/a$; $g(k_{10}) = \bar{4}2\ m$:

$$\mathcal{V}(k_{10}) = X_1^{(1)} \oplus X_3^{(1)} \oplus 2X_5^{(2)} \qquad \text{(IV.4.3)}$$

$$\mathcal{D}(k_{10}) = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & 0 & D & E^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E & B & 0 \\ 0 & 0 & E^* & 0 & 0 & D \end{pmatrix}$$

$$U^{-1}(k_{10}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u_1 & 0 & 0 & 0 & u_2 \\ 0 & 0 & 0 & v_2 & v_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u_2 & u_1 & 0 \\ 0 & v_1 & 0 & 0 & 0 & v_2 \end{pmatrix}$$

On voit que $\omega_1^2 = C$, $\omega_3^2 = A$ et que $\omega_5^2 = \frac{1}{2}\{[B+D] \pm \sqrt{[B+D]^2 - 4[BD-E^2]}\}$ et que si $C > A$ la symétrie du mode L0 en X est $X_1^{(1)}$.
Relations de compatibilité :

$$X_1^{(1)} = \Lambda_1^{(1)} = \Gamma_{-1}^{(1)}$$
$$X_3^{(1)} = \Delta_1^{(1)} = \Sigma_1^{(1)}$$
$$X_5^{(1)} = \Sigma_3^{(1)} \oplus \Sigma_4^{(1)} = \Gamma_{-1}^{(1)} \oplus \Gamma_{-2}^{(1)}$$

· Ligne $\Lambda = k_5 = (z,z,z).\pi/a$ et Point $L = k_9 = (1,1,1).\pi/a$; $g(k_5) = 3m$:

$$\left.\begin{aligned} \underset{\sim}{\vartheta}(k_5) &= \underset{\sim}{\vartheta}(k_9) = 2\Lambda_1^{(1)} + 2\Lambda_3^{(2)} \\ &= 2L_1^{(1)} + 2L_3^{(2)} \end{aligned}\right\} \qquad (IV.4.4)$$

$$\underset{\sim}{\vartheta}(k_5) = \begin{pmatrix} A & E & B & F & B & F \\ E & C & F & D & F & D \\ B & F & A & E & B & F \\ F & D & E & C & F & D \\ B & F & B & F & A & E \\ F & D & F & D & E & C \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{U}^{-1}(k_5) = \begin{pmatrix} u_1 & 0 & u_2 & 2u_2' & 2u_1' & 0 \\ v_1 & 0 & v_2 & 2v_2' & 2v_1' & 0 \\ u_1 & u_1' & u_2 & -u_2' & -u_1' & u_2' \\ v_1 & v_1' & v_2 & -v_2' & -v_1' & v_2' \\ u_1 & -u_1' & u_2 & -u_2' & -u_1' & -u_2' \\ v_1 & -v_1' & v_2 & -v_2' & -v_1' & -v_2' \end{pmatrix}$$

les modes longitudinaux appartiennent à $\Lambda_1^{(1)}$ et les transverses à $\Lambda_3^{(2)}$.
Relations de compatibilité : $\Gamma_{15}^{(3)} = \Lambda_1^{(1)} \oplus \Lambda_3^{(2)}$

· Ligne $\Sigma = k_4 = (z,z,0).2\pi/a$; $g(k_4) = m$:

$$\underset{\sim}{\vartheta}(k_4) = 4\,\Sigma_1^{(1)} \oplus 2\,\Sigma_2^{(1)} \qquad (IV.4.5)$$

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}(k_4) = \begin{pmatrix} A & I^* & C & K^* & D & L^* \\ I & E^* & K & G^* & M & H^* \\ C^* & K^* & A^* & I^* & D^* & L^* \\ K & G^* & I & E^* & M & H^* \\ -D & M^* & -D^* & M^* & B & J^* \\ L & -H^* & L^* & -H^* & J & F^* \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{U}^{-1}(k_4) = \begin{pmatrix} u_1 & u_4 & u_2 & u_1' & u_3 & u_2' \\ w_1 & w_4 & w_2 & v_1' & w_3 & v_2' \\ u_1 & u_4 & u_2 & -u_1' & u_3 & -u_2' \\ w_1 & w_4 & w_2 & -v_1' & w_3 & -v_2' \\ \sqrt{2}v_1 & \sqrt{2}v_4 & \sqrt{2}v_2 & 0 & \sqrt{2}v_3 & 0 \\ \sqrt{2}x_1 & \sqrt{2}x_4 & \sqrt{2}x_2 & 0 & \sqrt{2}x_3 & 0 \end{pmatrix}$$

Les modes transverses purs appartiennent à $\Sigma_2^{(1)}$; les autres sont de polarisation mixte et appartiennent à $\Sigma_1^{(1)}$.

Nous remarquons qu'au centre de la zone de Brillouin, point $\Gamma = k_{11}$, nous ne pourrons observer qu'une seule fréquence, active à la fois en absorption infrarouge et en diffusion Raman (voir aussi paragraphe VI du présent chapitre ainsi que l'appendice A2).

V. EXPRESSIONS DES QUANTITES MACROSCOPIQUES EN FONCTION DES PARAMETRES DU MODELE

Dans le paragraphe III du présent chapitre, nous avons vu que le modèle est défini à l'aide de quatorze paramètres. Pour déterminer ces paramètres, il nous faut les relier à des quantités macroscopiques comme les constantes élastiques, piézoélectriques, fréquence d'absorption infrarouge, constantes diélectriques, etc...

Il faut donc développer les équations du mouvement en fonction du vecteur d'onde $\vec{y}$ lorsque celui-ci tend vers zéro. Si l'on effectue, dans le cas de CuCl, les calculs exposés dans les chapitres II et III, on trouve les résultats suivants (rappelons que nous limitons les interactions à courte portée aux seconds voisins) :

Définissons $\delta_i = 4\alpha_T/(4\alpha_T + K_i)$; $\Delta = (\delta_1 + \delta_2 - 2\delta_1\delta_2 S_R)/(1 - S_R^2\delta_1\delta_2)$; $Z' = Z_1 - \frac{d_2(1-\delta_1 S_R) - d_1(1-\delta_2 S_R)}{1 - S_R^2\delta_1\delta_2}$ (= charge effective de Szigeti) ; $\alpha'_R = \alpha_R(1 - \Delta)$ et $\gamma'_R = \gamma_T + \frac{\gamma_R - \gamma_T}{1 - \Delta} \cdot \frac{Z'}{Z_1}$

On a alors :

Constantes élastiques

$$C_{11} = \frac{e^2}{aV}\{\alpha_R + 4\mu' + 4\mu'' + 0,24762 Z_1^2\}$$

$$C_{12} = \frac{e^2}{aV}\{-\alpha_R + 2\beta_R - 2\mu' - 2\mu'' + 4\nu' + 4\nu'' - 2\lambda' - 2\lambda'' - 2,64592 Z_1^2\}$$

$$C_{44}^E = \frac{e^2}{aV}\{\alpha_R + 2\mu' + 2\mu'' + 2\lambda' + 2\lambda'' + 5,91352 Z_1^2 - \gamma_R^2\alpha_R - (\gamma_R - \gamma_T)^2\alpha_R \cdot \Delta/(1-\Delta) - \frac{1}{9}\pi Z_1^2(\varepsilon^\circ + 2)(\gamma'_R - 2,40108)^2\} \quad \text{(IV.5.1)}$$

$$C_{44}^{\mathcal{E}} = \frac{e^2}{aV}\{\alpha_R + 2\mu' + 2\mu'' + 2\lambda' + 2\lambda'' - 3,14246 Z_1^2 - \gamma_R^2\alpha_R - (\gamma_R - \gamma_T)^2\alpha_R \cdot \Delta/(1-\Delta) + \frac{2}{9}\pi Z_1^2 \frac{(\varepsilon^\circ + 2)}{\varepsilon^\circ}(\gamma_R - 1,20054)^2\}$$

Constante piézoélectrique

$$e_{14} = (-Z_1 ea/6V).(5,02884\alpha^\circ - \gamma'_R/2)(\varepsilon^\circ + 2) \quad \text{(IV.5.2)}$$

Polarisabilités

$$\alpha^\circ = \alpha^\infty + Z'^2/R'_O \quad \text{(IV.5.3)}$$

$$\alpha^\infty = (\alpha_1 + \alpha_2 + 2d_1 d_2 S_R)/(1 - S_R^2\delta_1\delta_2) \quad \text{(IV.5.4)}$$

où $$R'_O = 4\alpha'_R \quad \text{(IV.5.5)}$$

α_i et d_i sont définis dans la suite (formules IV.5.7 et IV.5.8) ainsi que S_R, γ_R et γ_T.

Fréquence d'absorption infrarouge

$$(m^* \omega^2)_{\vec{y}=0} = R_0' + \frac{C_0 (Z'e)^2}{V(1+\alpha^\infty C_0)} \qquad \text{(IV.5.6)}$$

où $m^* = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ = masse réduite, $C_0 = 8\pi/3$ pour les LO et $C_0 = -4\pi/3$ pour les TO.

Nous remplaçons l'ensemble des paramètres Y_1, Y_2, K_1 et K_2 par l'ensemble α_1, α_2, d_1 et d_2 défini par :

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{Y_1^2}{4\alpha_R + K_1} \\ \alpha_2 &= \frac{Y_2^2}{4\alpha_R + K_2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.5.7)}$$

$$\left.\begin{aligned} d_1 &= -\frac{Y_1}{4\alpha_R + K_1} \frac{4\alpha_R}{} \\ d_2 &= -\frac{Y_2}{4\alpha_R + K_2} \frac{4\alpha_R}{} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.5.8)}$$

α_1 et α_2 représentent les polarisabilités électroniques, d_1 et d_2 les polarisabilités mécaniques des deux types d'ions dans le réseau.

Dans le cas où les courbes de dispersion expérimentales sont connues, il est possible de déterminer les valeurs des quatorze paramètres du modèle à l'aide de ces relations et des formes réduites de la matrice dynamique.

Si l'on pose $\alpha_S/\alpha_R = S_R$, $\beta_R/\alpha_R = \gamma_R$, $\beta_T/\alpha_T = \gamma_T$ et $\beta_S/\alpha_S = \gamma_S$ les paramètres que nous devons déterminer sont les suivants :

α_R, Z, α_1, α_2, d_1, d_2, S_R, γ_R, γ_T, γ_S, , , ,

(au nombre de quatorze). Ainsi le modèle employé est directement comparable à celui utilisé pour l'Arséniure de Gallium[7,8].

VI. CONSIDERATIONS DE SYMETRIE SUR LES VIBRATIONS OPTIQUEMENT ACTIVES POUR LA STRUCTURE BLENDE

a) Position générale du problème

Si nous considérons un cristal comme une molécule géante et si nous admettons les conditions aux limites périodiques de Born—v.Karman, le groupe de symétrie du cristal est un groupe spatial fini. Un état vibrationnel actif du cristal peut alors être excité à partir de l'état fondamental par absorption d'un quantum infrarouge ou par diffusion Raman d'un photon. Supposons que l'état fondamental est l'état initial pour lequel tous les nombres quantiques sont nuls.

Dans un processus multiphonons, un quantum électromagnétique excite plusieurs modes de vibration. Dans le cas particulier de processus à deux phonons si les deux modes appartiennent à des représentations irréductibles différentes, on est en présence d'un état de combinaison ; s'ils appartiennent à la même représentation irréductible (multiple) on a un état d'harmonique. Pour les processus à plusieurs phonons l'état excité peut être dû à la fois à des combinaisons et des harmoniques.

Si l'on s'intéresse au cas de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman, il faut supposer que le vecteur d'onde du phonon est nul.

Un mode normal $Q_m^{j,k}$ du cristal est l'une des $(s.\ell_m)$ composantes dégénérées se transformant selon la j-ième représentation irréductible $\vec{\gamma}_m^j$ du groupe spatial ; s est le nombre de " bras " de l'étoile du vecteur d'onde $\vec{\gamma}^j$ et ℓ_m est la dimension de la représentation irréductible du groupe facteur (voir aussi appendice A7), k = 1, 2, ... $(s.\ell_m)$. Si le nombre d'occupation d'un mode $Q_m^{j,k}$ est n_m^j (entier), dans l'approximation harmonique, l'état vibrationnel du cristal est complètement défini par la donnée de l'ensemble $\{n_m^j\}$ et les fonctions propres correspondantes s'écrivent :

$$n_m^j, n_m^{j'}, \ldots\ldots \qquad \text{(IV.6.1)}$$

Cette fonction propre se transforme suivant la représentation

réductible produit :

$$\left[\vec{y}^{j}_{m}\right]_{n^{j}_{m}} \times \left[\vec{y}^{j'}_{m'}\right]_{n^{j'}_{m'}} \times \ldots \qquad \text{(IV.6.2)}$$

où $\left[\vec{y}^{j}_{m}\right]_{n^{j}_{m}}$ est la n^{j}_{m}-ième puissance Kronecker symétrisée de $\vec{y}^{j}_{m}$.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, l'état fondamental est :

$$0,0, \ldots\ldots > \qquad \text{(IV.6.3)}$$

cette fonction appartient à la représentation symétrique Γ_1 pour tout groupe spatial. L'élément de matrice intéressant un processus optique a donc la forme :

$$< n^{j}_{m}, n^{j'}_{m'}, \ldots. |0p|0,0, \ldots. > \qquad \text{(IV.6.4)}$$

Pour l'absorption infrarouge (dipolaire électrique) l'opérateur 0p s'identifie à $\vec{\nabla}$ et pour la diffusion Raman à $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ le tenseur polarisabilité.

b) Les vibrations actives de la structure blende (voir aussi appendices A2 et A7)

Les points critiques dans le spectre de phonons de la structure blende sont, entre autres, Γ, X, L, W [70,101]. Le tableau (IV.C) résume les symétries associées à chaque branche ; on notera l'ambiguité d'identification pour X_m et W_m provenant des deux choix possibles pour l'origine de la cellule élémentaire.

Dans la structure blende l'opérateur dipolaire électrique $\vec{\nabla}$ appartient à la représentation Γ_{15} alors que le tenseur polarisabilité appartient à la somme directe $\Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15}$. Il s'ensuit que pour les processus à un phonon (absorption fondamentale infrarouge et diffusion Raman) un seul phonon de symétrie Γ_{15} sera actif.

Les règles de sélection pour des mécanismes à deux phonons optiquement actifs, sont données dans le tableau (IV.D) ; nos résultats sont identiques à ceux de Birman[101]. Il est à re-

Point critique	Phonon	Symétrie
	$O(\Gamma)$	Γ_{15}
X	$TO(X)$	X_5
	$LO(X)$	X_1 ou X_3
	$LA(X)$	X_1 ou X_3
	$TA(X)$	X_5
L	$TO(L)$	L_3
	$LO(L)$	L_1
	$LA(L)$	L_1
	$TA(L)$	L_3
W	$O_1(W), O_2(W), O_3(W)$ $A_1(W), A_2(W), A_3(W)$	W_m m=1,2,3,4

Tableau (IV.C)

Points critiques et symétrie des phonons du groupe T_d^2 de la blende. Au point W le caractère longitudinal et transverse n'est pas défini.

Symétrie	Activité	Type
	Harmoniques	
$[\Gamma_{15}]_{(2)}$	IR;R	$2O(\Gamma)$
$[X_5]_{(2)}$	IR;R	2TO(X) et 2TA(X)
$[X_1]_{(2)}$	R	2LO(X) et 2LA(X)
$[X_3]_{(2)}$		
$[L_3]_{(2)}$	IR(2);R	2TO(L) et 2TA(L)
$[L_1]_{(2)}$	IR;R	2LO(L) et 2LA(L)
$[W_m]_{(2)}$ m=1,2,3,4	R	$2O_1(W), 2O_2(W), 2O_3(W)$
		$2A_1(W), 2A_2(W), 2A_3(W)$
	Combinaisons	
$X_5 \times X_1$	IR;R(dp)	TO(X) + LO(X)
		TA(X) + LO(X)
$\times X_3$	IR;R(dp)	TO(X) + LA(X)
		TA(X) + LA(X)
$\times X_5$	IR;R	TO(X) + TA(X)
$X_3 \times X_1$	IR;R	LO(X) + LA(X)
$L_3 \times L_1$	IR;R(dp)	TO(L) + LO(L)
		TO(L) + LA(L)
		TA(L) + LO(L)
		TA(L) + LA(L)
$L_3 \times L_3$	IR;R	TO(L) + TA(L)
$L_1 \times L_1$	IR;R	LO(L) + LA(L)
$W_1 \times W_1$	R	
$W_2 \times W_2$	R	
$W_3 \times W_3$	R	
$W_4 \times W_4$	R	
$W_1 \times W_2$	IR;R(dp)	
$W_1 \times W_3$	IR;R(dp)	
$W_1 \times W_4$	IR;R(dp)	

.../...

$W_2 \times W_3$	IR;R(dp)
$W_2 \times W_4$	IR;R(dp)
$W_3 \times W_4$	IR;R(dp)

Tableau (IV.D)

Règles de sélection pour les mécanismes à deux phonons dans la structure blende. IR(2) signifie infrarouge actif de multiplicité 2 ; R(dp) signifie Raman actif dépolarisé.

marquer que l'on ne peut pas observer des fréquences d'harmoniques pour les états X_1 et X_3, en absorption infrarouge, qui correspondent respectivement aux branches longitudinales optiques et acoustiques au point X de l'espace réciproque ; ces fréquences seront néanmoins actives en diffusion Raman. Les harmoniques des branches transverses X_5^- sont permises en absorption infrarouge.

Notons finalement que la connaissance des règles de sélection ne suffit pas pour identifier les raies d'absorption et Raman observées.

CHAPITRE V

DONNEES EXPERIMENTALES ET CALCUL DES COURBES DE DISPERSION DU CHLORURE CUIVREUX (CuCl) ET DU CARBURE DE SILICIUM (SiC)

I. DONNEES EXPERIMENTALES POUR LE CHLORURE CUIVREUX (CuCl)

Les données expérimentales dont on dispose pour le chlorure cuivreux sont de trois types :

Données d'absorption ou de réflexion infrarouge :

Les mesures d'absorption que nous avons effectuées sur le chlorure cuivreux polycristallin dans l'infrarouge sont en accord avec celles effectuées par d'autres auteurs[62à65]. Les mesures de réflexion permettent de connaître les valeurs des constantes diélectriques. Les différentes données se résument comme suit :

(Réf. 62 ,63)

$$\nu'_{LO} = 216\ cm^{-1}$$
$$\nu'_{TO} = 181\ cm^{-1}$$
$$\nu'_{LA(X)} = 122\ cm^{-1}$$
$$\nu'_{TA(X)} = 37\ cm^{-1}$$
$$\nu^{\infty} = 4,84$$
$$\nu^{o} = 7,5$$

Les figures (V.1) montrent le spectre de réflexion et le spectre d'absorption de CuCl obtenu par Hadni et al.[62,63]. La symétrie des phonons ν'_{LA} et ν'_{TA} n'a pu être déterminée que grâce aux mesures de diffusion de neutrons qui seront exposées dans la paragraphe suivant ; néanmoins, ces phonons se manifestent

---

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Rohmer, Monsieur G. Kaufmann, Maître de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur M. Leroy, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour avoir mis à notre disposition leur spectrophotomètre Raman.

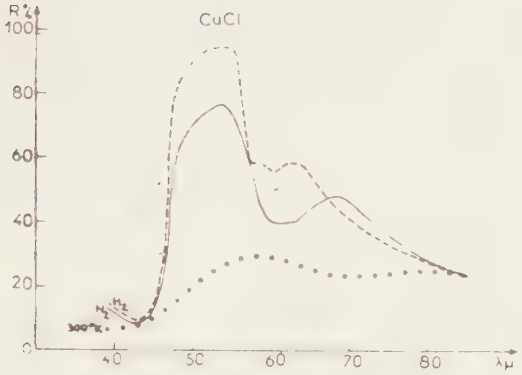


Figure V.1a

Réflexion d'une pastille de CuCl comprimé (ép. = 2 mm)

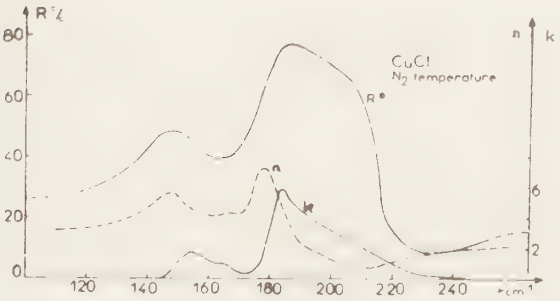


Figure V.1b

Réflexion d'un polycristal

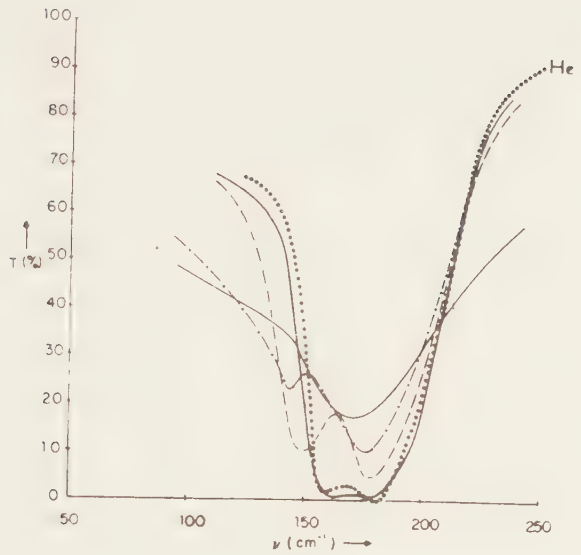


Figure V.1c

Absorption d'un échantillon mince (ép. = 6 µm)

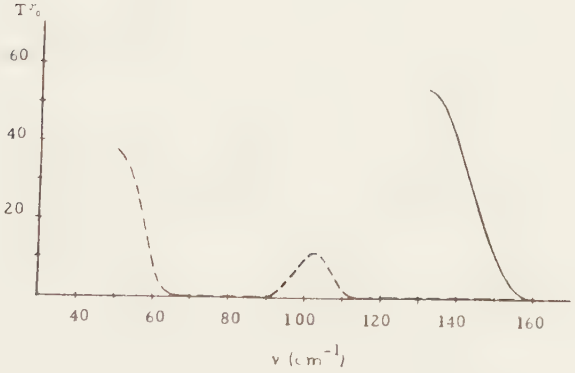


Figure V.1d

Absorption d'un échantillon épais (ép. = 20 µm)

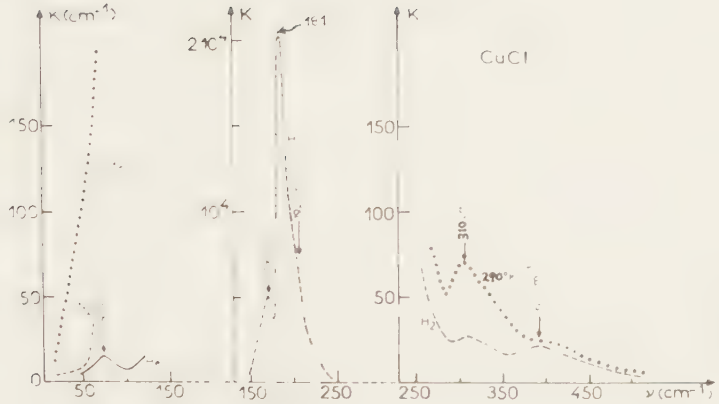


Figure V.1e

Mécanismes à deux phonons dans le spectre d'absorption de CuCl. La bande " harmonique " est à 181 cm^{-1}

dans le spectre d'absorption infrarouge, comme les règles de sélection du paragraphe VIb du chapitre IV le prédisent.

Le spectre Raman obtenu par Iwasa est en accord partiel avec celui que nous avons obtenu sur nos échantillons, c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé ces valeurs.

Mesures des trois constantes élastiques :

La mesure des trois constantes élastiques indépendantes du chlorure cuivreux a été effectuée par Hallberg et Hanson[86]. Des mesures identiques ont été rapportées par Inogouchi et al.[87]. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

	Hallberg et Hanson		Inogouchi et al.	
c_{11}	0,482	10^{12} dyn/cm^2	0,272	10^{12} dyn/cm^2
c_{12}	0,389		0,187	
c_{44}	0,147		0,157	

On remarque un grand désaccord entre ces deux séries de mesures. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les valeurs obtenues par Hallberg et Hanson sont en bon accord avec nos mesures par diffusion inélastique de neutrons.

II. DONNEES EXPERIMENTALES PAR DIFFUSION INELASTIQUE COHERENTE DE NEUTRONS THERMIQUES

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons thermiques ont été effectuées sur le spectromètre à trois axes du centre d'études nucléaires de Saclay[81]. Un faisceau collimaté de neutrons monochromatiques, obtenus par réflexion de Bragg sur un monocristal de germanium, tombait sur l'échantillon de CuCl. Un second monocristal de germanium, (analyseur) permettait de déterminer les énergies des neutrons diffusés. Les expériences ont été effectuées soit par la méthode du vecteur d'onde constant, soit par la méthode de l'énergie constante[88,91], pour des ondes se propageant le long d'axes de haute symétrie de l'espace réciproque : $[00\zeta]$, $[0\zeta\zeta]$ et $[\zeta\zeta\zeta]$ (voir aussi appendice A4).

L'échantillon de CuCl utilisé pour la plupart des mesures était un monocristal se présentant sous la forme d'un demi cylindre de diamètre 1,6 cm et de longueur 2,8 cm ; ce cristal a été préparé et analysé par C. Schwab, Chargé de

Recherche au C.N.R.S., et poli par G. Schwalbach. L'axe du cylindre était approximativement parallèle à l'axe cristallographique [110]. La pureté du cristal a été déterminée par analyse spectrochimique avec les résultats suivants :

$$\left.\begin{array}{ll} Ca + Mg < 3.10^{-5} & \quad Sn < 10^{-5} \\ Zn < 2.10^{-5} & \quad Si < 10^{-5} \end{array}\right\} \text{ par poids}$$

La mosaïcité du cristal a été estimée inférieure à 0,2 degré .

Toutes les mesures ont été faites à température ambiante ; la plupart avec le plan $(1\bar{1}0)$ horizontal et parallèle au moment des neutrons incidents. Certaines mesures ont été effectuées avec le plan (100) horizontal, mais avec un second monocristal de CuCl de plus petite taille ; cette disposition permettait la détermination des branches purement transverses dans la direction $[0\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque.

La figure (V.2) montre deux groupes de neutrons typiques, obtenus par les deux méthodes (à vecteur d'onde et à énergie constante) sur ces échantillons. La difficulté principale provenant de la forte section efficace d'absorption du chlore ; nous avons vérifié que le plus grand échantillon absorbait entre 50% à 70% du flux de neutrons incidents, expliquant ainsi les faibles taux de comptage.

Nos résultats sont illustrés par la figure (V.3) où l'on a fait passer une courbe par les points expérimentaux. Les lignes droites partant du point Γ représentent les vitesses de propagation du son correspondantes, déterminées à partir des valeurs obtenues par Hallberg et Hanson[86]. On constate la bonne concordance entre ces mesures et les mesures par diffusion de neutrons (voir aussi la figure (V.4)).

Les phonons ν'_{LA} et ν'_{TA} observés par Hadni et al. et cités dans le paragraphe précédent, correspondent aux modes de vibration X_3 et X_5 au bord X de la zone de Brillouin ; cette conclusion est conforme à l'analyse par la théorie des groupes exposée dans le paragraphe VIb du chapitre IV.

La détermination des fréquences LO et TO au centre Γ de la zone de Brillouin a donné des valeurs qui sont en bon accord avec celles obtenues par absorption et réflexion infra-

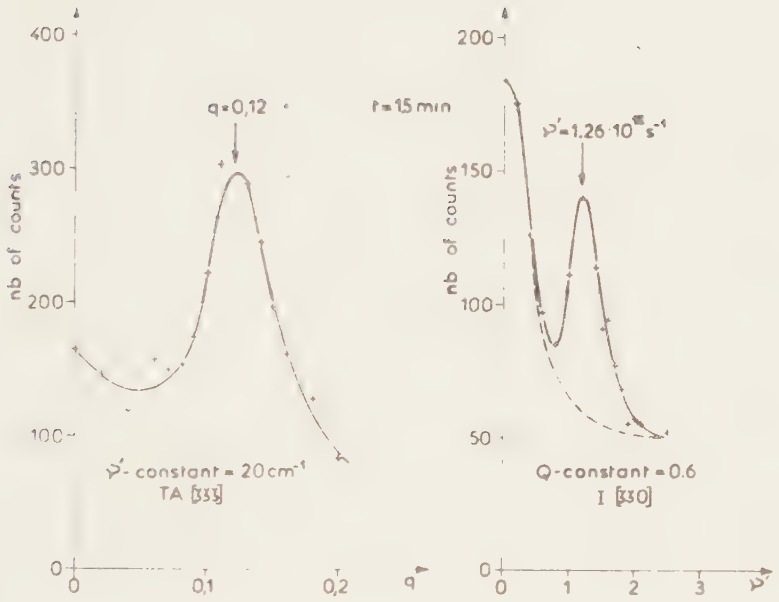


Figure V.2

Deux groupes de neutrons typiques obtenus par diffusion inélastique sur un échantillon de CuCl

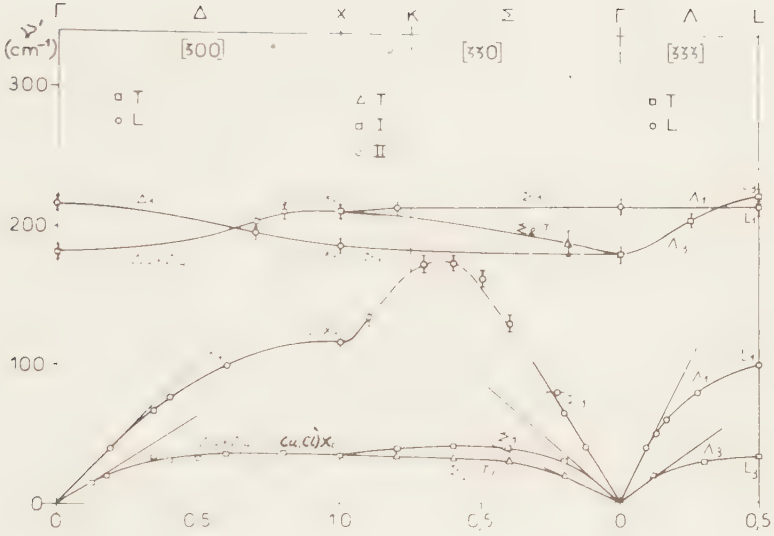


Figure V.1

Courbes de dispersion expérimentales de CuCl, obtenues par diffusion inélastique de neutrons

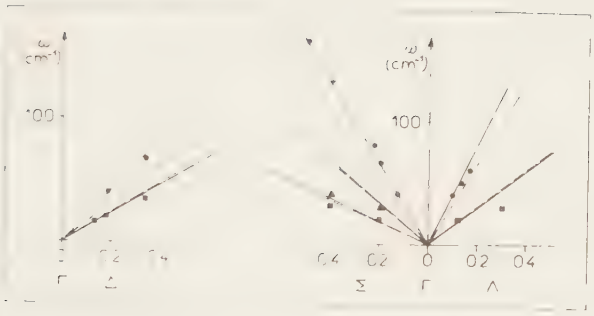


Figure V.4

Comparaison entre les pentes des courbes de dispersion déterminées par diffusion de neutrons et par les mesures de constantes élastiques ; ——— Hallberg et Hanson[86], ---- Inogouchi et al.[87]

rouge, l'écart est de l'ordre de 5%.

Le tableau (V.A) résume les valeurs mesurées des phonons dans les trois directions de symétrie du réseau réciproque.

III. DETERMINATION DES PARAMETRES DU " SHELL MODEL " POUR LE CHLORURE CUIVREUX (CuCl)

Le calcul des courbes de dispersion pour un cristal donné nécessite la connaissance des paramètres d'interaction à courte portée ainsi que les polarisabilités des ions constitutifs du cristal. Dans le cas de CuCl les quatorze paramètres que nous devons déterminer sont les suivants :

$\alpha_R, Z, \alpha_1, \alpha_2, d_1, d_2, S_R, \gamma_R, \gamma_T, \gamma_S, \mu, \lambda, \nu, \delta$ (voir parag. V chap. IV)

Or, nous ne disposons que de huit données macroscopiques indépendantes (voir le paragraphe I). Il est donc impossible de déterminer tous les paramètres du modèle à l'aide des données macroscopiques seules.

Nous avons, par conséquent, été obligés de tenir compte des données de diffusion inélastique de neutrons dans les directions $[\zeta 00]$ et $[\zeta\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque. Nous avons employé la méthode d'estimation de paramètres non linéaires par moindres carrés selon l'algorithme de Marquardt[99] (voir appendice A6). L'ajustement, auquel nous avons abouti, est le suivant :

Paramètre	Modèle	Unité
α_R	2,1566	e^2/V
Z(Cu)	0,512	e
α_1(Cl)	0,0025	sans unités
α_2(Cu)	0,0022	
d_1(Cl)	0,012	
d_2(Cu)	0,017	
S_R	1,0	
γ_R	1,412	
γ_T	1,412	
γ_S	1,412	
μ	0,048	

λ	0,224	e^2/V
ν	-0,055	
δ	0	

Il est à noter que le paramètre δ n'intervient pas dans le calcul effectif sauf pour la direction $[0\zeta\zeta]$. Au cours de l'ajustement des autres paramètres nous avons donc posé δ = 1,0 ; sa valeur finale à été déterminée par un ensemble de valeurs d'essai comprises entre -2,0 et +2,0 en comparaison avec les courbes expérimentales dans la direction $[0\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque.

Le tableau (V.B) résume les quantités macroscopiques mesurées et calculées à l'aide de ces paramètres ; ces quantités n'ont pas servi pour la détermination des paramètres.

Les coefficients coulombiens $C_{\alpha\beta}(\vec{\chi}_{kk'})$ pour la structure blende ont été calculés numériquement d'après la méthode d'Ewald[3] (voir appendice A1). Dans le tableau (V.C) nous en avons rassemblé un certain nombre pour des directions de haute symétrie de l'espace réciproque.

Dans le paragraphe suivant nous calculerons les courbes de dispersion à l'aide de ces paramètres.

		Mesurées	Calculées	
			Ions Rigides	" shell model "
c_{11}	en 10^{12} dyn/cm^2	0,482	0,280	
c_{12}		0,389	0,185	
c_{44}		0,147	0,028	
e_{14}	en 10^4 ues/cm^2	-		
α^∞	en 1/V	0,134	0	
α°		0,163	0,031	
ν'_{LO}	en cm^{-1}	216	216	
ν'_{TO}		181	181	
ν'_{LA}		122	128	
ν'_{TA}		37	40,9	

Tableau (V.B)

Comparaison entre certaines quantités mesurées et calculées à l'aide des paramètres du modèle pour le chlorure cuivreux.

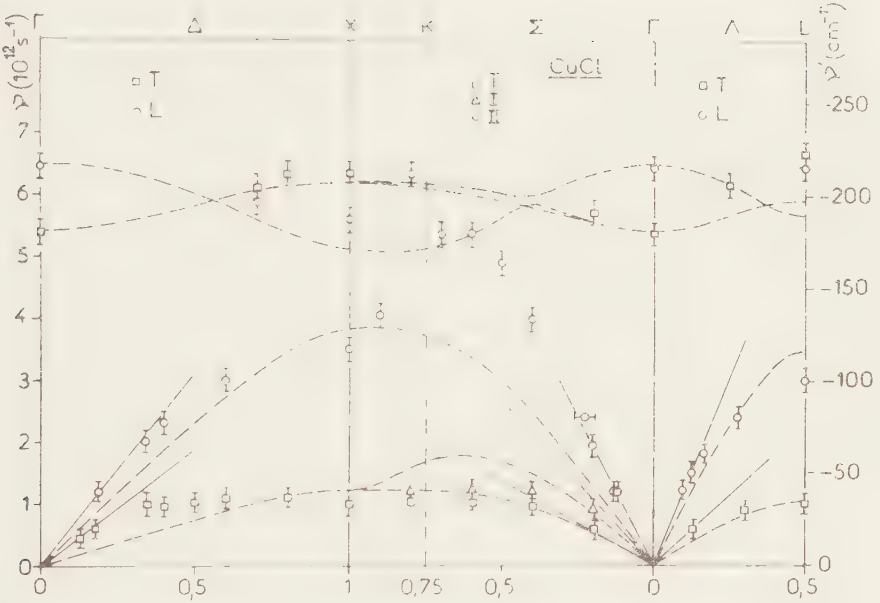


Figure V.5

Courbes de dispersion théoriques (---) et expérimentales (○,□,△) de CuCl

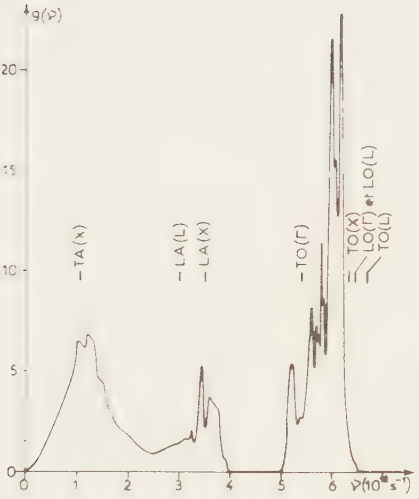


Figure V.6

Fonction de distribution des fréquences de CuCl.
Les traits verticaux représentent des points critiques
déterminés expérimentalement

IV. CALCUL DES COURBES DE DISPERSION-DENSITE DES MODES DE CuCl

La détermination des paramètres du modèle et le calcul des coefficients coulombiens, permettent la construction numérique de la matrice dynamique en tout point de l'espace réciproque. Il est alors possible de rechercher les valeurs propres et les vecteurs propres de cette matrice. Leur recherche se fait numériquement par la méthode de Jacobi[41] adaptée pour le cas de matrices complexes hermitiques. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 360-65 du centre de calcul du groupe de laboratoires de Strasbourg Cronenbourg.

Nous illustrons les résultats obtenus par les courbes dans les directions suivantes de l'espace réciproque : $[\zeta 00]$, $[0\zeta\zeta]$, $[\zeta\zeta\zeta]$ figure (V.5).

Etant en mesure de déterminer les éléments de la matrice dynamique en tout point de l'espace réciproque, nous avons calculé la fonction de distribution des fréquences de vibration $g(\nu)$, pour CuCl, d'après la méthode de Gillat et al.[42,43] (voir appendice A5) ; elle est représentée sur la figure (V.6). Le nombre total de fréquences considéré est
Les flèches verticales indiquent les positions des fréquences mesurées par absorption infrarouge. Ces flèches mettent ainsi en évidence la corrélation entre ces dernières et la densité des modes.

V. MODELE DES IONS DEFORMABLES POUR LE CHLORURE CUIVREUX

Le modèle des ions déformables tient compte de la polarisabilité des ions d'une manière différente .

Les interactions à courte portée, du type répulsion, sont en général traduites par des matrices de couplage générales dont la forme est imposée par la symétrie cristalline.

Un autre moyen de définir les interactions à courte portée est de fixer au départ une forme convenable pour le potentiel cristallin dû aux vibrations du réseau. La forme la plus courante est celle du champ de forces de valence (valence force field).

Le premier calcul effectué pour le chlorure cuivreux à partir de nos résultats expérimentaux a utilisé ce modèle (Carabatos et al.[81]) ; la principale contribution est due à

[00ζ] , ζ = $\frac{ay}{2\pi}$ [ζζ] , ζ = $\frac{ay}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$

ζ	TA	LA	TO	LO	TA	LA	TO	LO
0			5,4	6,44			5,4	6,44
0,095						1,2		
0,125	0,45				0,6	1,5		
0,165						1,8		
0,185	0,6	1,2						
0,25							6,16	
0,275						2,4		
0,3					0,9			
0,343	1,0	2,0						
0,4	0,95	2,31						
0,5	1,01				1,0	3,0	6,68	6,45
0,6	1,1	3,0						
0,7			6,12	5,88				
0,8	1,1		6,33					
1,0	1,05	3,5	6,36	5,6				

[0ζζ] , ζ = $\frac{ay}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$

ζ	TA	IA	IIA	TO	IO	IIO
0,12			1,2			
0,125			1,2			
0,2	0,6	0,9	1,95	5,72		
0,225			2,4			
0,4	0,96	1,2	4,0			
0,5			4,92			
0,6	1,02	1,26	5,38			
0,7			5,38			
0,8	1,05	1,2				6,35
0,9			4,06			
1,0	1,05	1,05	3,5	6,36	6,36	5,6

Tableau (V.A)

Liste des valeurs mesurées des fréquences des phonons dans CuCl par diffusion inélastique de neutrons thermiques. Les unités sont en 10^{12} s^{-1}. La première colonne indique le vecteur d'onde réduit ζ , y est le module du vecteur d'onde $\vec{y}$.

Tableau (V.C)

Coefficients coulombiens de la structure blende pour différentes directions de symétrie de l'espace réciproque.

. Le long de $\Delta(y,0,0)$ $C(\vec{k}_{k'})$ a la forme :

$$k = k' \begin{pmatrix} 2A & 0 & 0 \\ 0 & -A & -0 \\ 0 & 0 & -A \end{pmatrix} \qquad k \neq k' \begin{pmatrix} 2B & 0 & 0 \\ 0 & -B & -iC \\ 0 & -iC & -B \end{pmatrix}$$

2ya	A	B	C
0,0(Γ)	4,189	4,189	0,0
0,2	4,006	3,979	3,123
0,4	3,517	3,374	6,022
0,6	2,893	2,444	8,424
0,8	2,370	1,281	10,046
1,0(X)	2,166	0,0	10,624

. Le long de Λ (y,y,y) $C(\vec{k}_{k'})$ a la forme :

$$k = k' \begin{pmatrix} 0 & A & A \\ A & 0 & A \\ A & A & 0 \end{pmatrix} \qquad k \neq k' \begin{pmatrix} 0 & B+iC & B+iC \\ B+iC & 0 & B+iC \\ B+iC & B+iC & 0 \end{pmatrix}$$

2ya	A	B	C
0,0(Γ)	4,189	4,189	0,0
0,1	4,131	4,266	-1,547
0,2	3,986	4,471	-2,920
0,3	3,812	4,706	-4,011
0,4	3,668	4,928	-4,657
0,5(L)	3,615	4,948	-4,948

. Le long de $\Sigma(y,y,0)$ $C(\vec{k}_{k'})$ a la forme :

$$k = k' \begin{pmatrix} A & B & 0 \\ B & A & 0 \\ 0 & 0 & -2A \end{pmatrix} \qquad k \neq k' \begin{pmatrix} C & D & iE \\ D & C & iE \\ iE & iE & -2C \end{pmatrix}$$

.../...

Tableau (V.C)
(suite)

2ya	A	B	C	D	E
0,0(Γ)	2,095	6,283	2,095	6,283	0,0
0,1	2,048				
0,25	1,780	5,874	1,770	6,769	-3,668
0,4	1,224				
0,5	0,669	4,262	1,018	8,117	-5,694
0,6	-0,015				
0,75(K)	-1,132	1,546	0,173	9,683	-4,524

. Le long de $\sum(1/2\ a,y,y)\ C(\dot{y}_{kk'})$ a la forme :

$$k = k' \begin{pmatrix} -2A & 0 & 0 \\ 0 & A & B \\ 0 & B & A \end{pmatrix} \qquad k \neq k' \begin{pmatrix} 2iC & -E & -E \\ -E & -iC & -iD \\ -E & -iD & -iC \end{pmatrix}$$

2ya	A	B	C	D	E
0,25(K')	-1,132	1,546	0,173	9,683	-4,524
0,125	-1,878	0,430	0,078	10,389	-2,544
0,0(X)	-2,167	0,0	0,0	10,624	0,0

. Le long de $Z(1/2\ a,y,0)\ C(\dot{y}_{kk'})$ a la forme :

$$k = k' \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & -A-B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} \qquad k \neq k' \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & -iD \\ 0 & -iD & 0 \end{pmatrix}$$

2ya	A	B	C	D
0,0(X)	4,333	-2,166	0,0	10,624
0,25	3,224	-1,355	4,808	10,138
0,5(W)	0,788	0,788	8,364	8,364

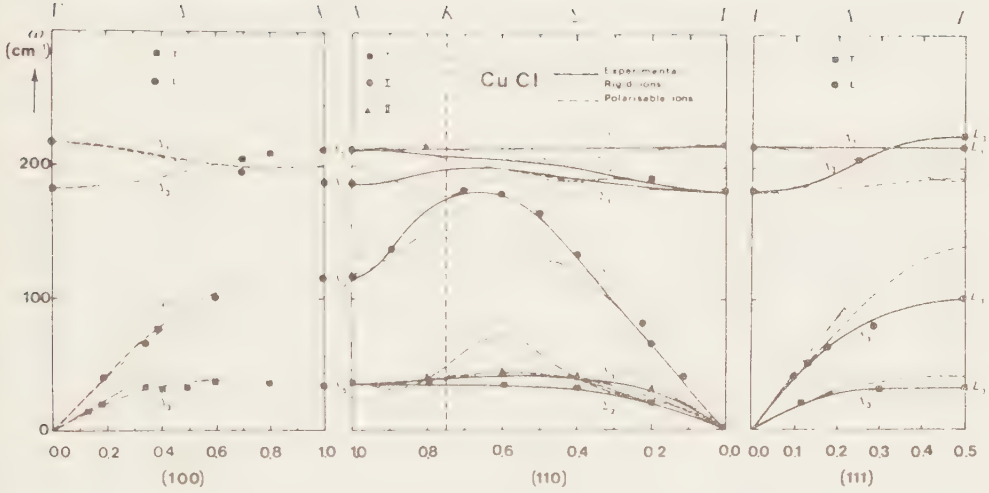


Figure V.7

Courbes de dispersion de CuCl, d'après le modèle des ions déformables[81]

K. Kunc. Le calcul à l'aide de ce modèle est illustré par la figure (V.7). Nous remarquons que, dans l'état actuel, le modèle des ions déformables ne représente correctement les courbes de dispersion expérimentales que dans la direction $[\zeta 00]$.

VI. CONCLUSIONS SUR LE CALCUL POUR LE CHLORURE CUIVREUX

Les deux modèles considérés pour la dynamique du réseau de CuCl ne donnent pas entière satisfaction. Des écarts importants existent entre les courbes de dispersion expérimentales et théoriques.

Malgré le nombre relativement élevé de paramètres du " shell model " (quatorze), il n'a pas été possible de reproduire tous les détails des courbes dans les directions $[\zeta 00]$ et $[\zeta\zeta\zeta]$. Le désaccord est beaucoup plus grand dans la direction $[0\zeta\zeta]$ pour laquelle la branche acoustique pseudolongitudinale est très mal reproduite.

Un autre fait remarquable est que la meilleure adaptation possible du " shell model " ne reproduit pas correctement les constantes élastiques. Ceci est souvent le cas mais pour CuCl les écarts sont importants.

Du point de vue de l'adaptation du modèle, la principale difficulté provient du fait que les branches transverses acoustiques sont très plates et les fréquences qui leur sont associées sont très basses.

L'adaptation obtenue montre que les ions Cu^+ et Cl^- ont des polarisabilités électroniques comparables comme c'est le cas pour les mêmes ions libres. La polarisabilité mécanique de l'ion Cu^+ est légèrement supérieure à celle de l'ion Cl^-. Cette situation est très rarement rencontrée ; dans la grande majorité des cas, la polarisabilité de l'ion électropositif est, sinon négligeable, du moins faible devant celle de l'ion électronégatif.

Ces désaccords peuvent être dus à plusieurs raisons, en particulier :

1) Le " shell model " que nous avons élaboré suppose que toutes les forces agissant sur les ions sont harmoniques. Par ailleurs, les courbes de dispersion expérimentales ont été mesurées à la température ambiante ; or, la température de Debye

de CuCl est de l'ordre de 187°K. Il est alors clair que les courbes mesurées sont fortement influencées par les forces anharmoniques dont le modèle ne tient pas compte.

2) A la différence d'autres cristaux du type blende, dont la dynamique du réseau a donné une bonne description des courbes expérimentales, l'un des éléments constitutifs du chlorure cuivreux est un métal de transition (Cu^+). Nous croyons qu'une difficulté supplémentaire est introduite par la présence des électrons 3d de cet ion, dont l'hybridation avec les orbitales de valence du chlore n'est pas négligeable. D'autre part, il est possible qu'un recouvrement entre orbitales 3d d'ions cuivre seconds voisins subsiste, de sorte qu'un moment dipolaire supplémentaire apparaisse le long de la liaison cuivre-cuivre. Cet effet est aussi négligé par le modèle que nous avons appliqué.

3) Une autre source de désaccord est le fait que nous n'avons tenu compte d'aucune interaction multipolaire électrique d'ordre supérieur à deux. Il est possible que les forces correspondantes ne soit pas négligeables, compte-tenu des remarques exposées dans l'alinéa précédent.

Ces difficultés font que le problème de la dynamique du réseau de CuCl ne doit pas être considéré comme résolu, mais que de nouveaux efforts sont à fournir. Il n'en est pas moins que ce travail est le premier qui a été effectué sur ce composé et même sur les composés du type blende mais contenant un élément de transition. Les nouveaux problèmes qui ont surgi durant cette étude suggèrent la considération systématique de toute la série des halogénures cuivreux, notamment de CuI pour lequel la taille de l'ion électronégatif est considérablement plus grande induisant des interactions plus faibles entre cuivres seconds voisins.

VII. CALCUL DES COURBES DE DISPERSION ET DE LA DENSITE DES MODES POUR LE CARBURE DE SILICIUM (SiC)

Le carbure de silicium (SiC) de la variété cubique appartient au même groupe spatial, $T_d^2 = \bar{4}3\ m$, que le chlorure cuivreux. Le paramètre de la maille cubique est $4{,}348.10^{-8}$ cm.

La forme de la matrice dynamique est donc identique à celle du chlorure cuivreux.

L'étude dans l'infrarouge de SiC a été effectuée par Spitzer et al.[102] ; une série de mesures de diffusion Raman particulièrement ingénieuses a été rapportée par Feldman et al.[103]. Ces auteurs ont pu déterminer expérimentalement toutes les branches des courbes de dispersion dans la direction $[\zeta\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque.

A titre de comparaison avec le chlorure cuivreux, nous avons donc calculé les courbes de dispersion de SiC en utilisant le même modèle que pour CuCl. Les paramètres (au nombre de quatorze) du " shell model " ont été déterminés par la méthode d'estimation de paramètres non linéaires de Marquardt[99] en utilisant les points expérimentaux obtenus par Feldman et al.[103] dans la direction $[\zeta\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque.

Le tableau (V.D) résume les mesures de Feldman et al.[103] et le tableau (V.E) donne les valeurs des paramètres du modèle des ions rigides de Vetelino et al.[104] et de notre " shell model ". La figure (V.8) montre les points expérimentaux ainsi que les courbes théoriques correspondant au " shell model " ; la figure (V.9) illustre la densité des modes g (ν) calculée par la méthode de Gillat et al.[42,43].

La connaissance de g(ν) nous a permis le calcul de la variation de la température de Debye en fonction de la température, reportée sur la figure (V.10) ; θ_1 et θ_2 représentent les limites à 0°K calculées d'après les valeurs de la constante élastique C_{44} déterminées à l'aide de notre modèle et par Tolpygo[105] respectivement. Le tableau (V.F) résume les constantes élastiques et piézoélectriques calculées et mesurées.

L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon, ce qui n'est pas le cas pour CuCl. Ceci peut s'expliquer par le fait que les complications concernant CuCl, ne se présentent pas pour SiC. En effet, la température de Debye du carbure de silicium est très supérieure à la température ambiante ; le silicium et le carbone ne mettent pas en jeu d'électrons 3d.

L'adaptation du " shell model " montre que les polarisabilités mécaniques d_1 et d_2 sont comparables alors que la polarisabilité électronique α_1 du silicium est presque double de celle du carbone comme c'est le cas pour les mêmes ions

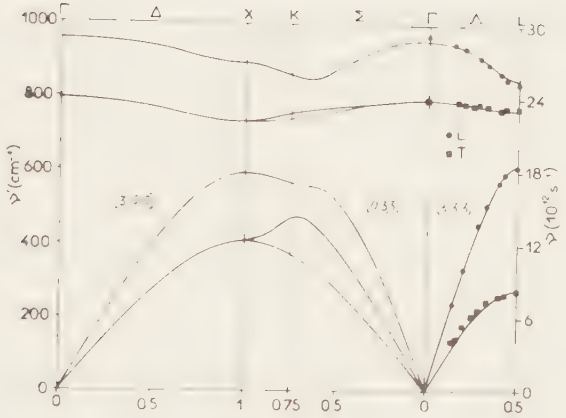


Figure V.8

Courbes de dispersion expérimentales et théoriques (" shell model ") de la variété cubique de SiC

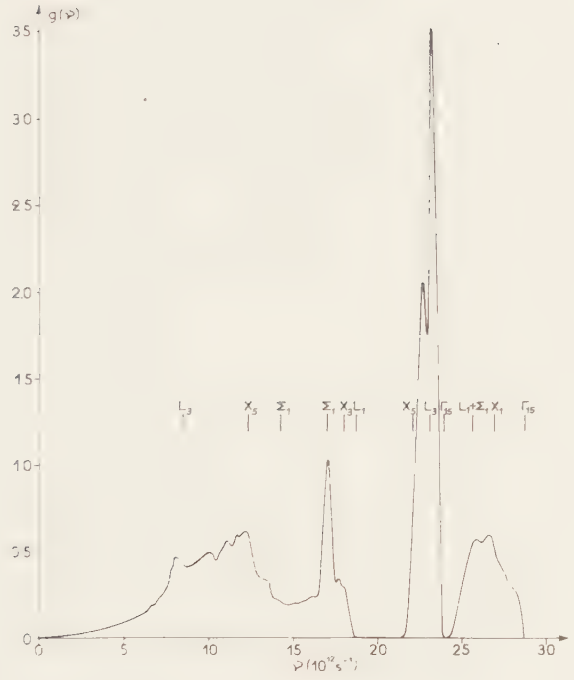


Figure V.9

Fonction de distribution des fréquences de vibration de la variété cubique de SiC, d'après le " Shell Model ". Les traits verticaux indiquent certains points critiques de la zone de Brillouin

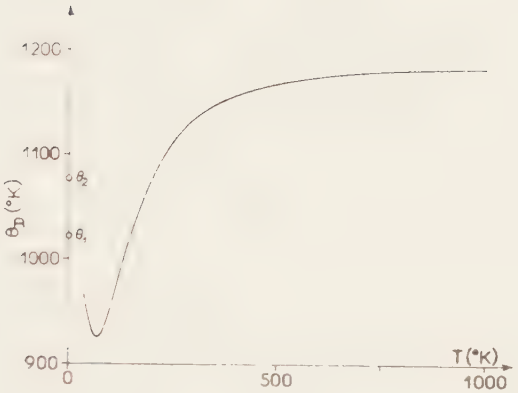


Figure V.10

Température de Debye calculée en fonction de la température. θ_1 et θ_2 représentent les limites à 0°K, déterminées d'après les valeurs de la constante élastique C_{44}. θ_2 correspond à C_{44} calculée par Tolpygo[105], θ_1 à C_{44} calculée à l'aide du " shell model "

$\zeta = \frac{a\nu}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$	TA	LA	TO	LO
0,1437	0,26	0,45		1,79
0,1625	0,27		1,49	
0,1975	0,34	0,63	1,48	1,77
0,2475	0,39		1,47	
0,2825	0,42	0,86	1,48	1,72
0,3325	0,46	0,96	1,47	1,69
0,3975	0,49	1,08	1,45	1,64
0,4275	0,50	1,12	1,46	1,61
0,5	0,52	1,16	1,46	1,59

Tableau (V.D)

Liste des valeurs mesurées des fréquences des phonons dans SiC cubique, obtenues par Feldman et al.[103] dans la direction $[\zeta\zeta\zeta]$ de l'espace réciproque. Les unités sont en 10^{14}rd/s.

Paramètre	Ions Rigides	" shell model "	Unité
α_R	8,154	8,717	e^2/V
Z(Si)	1,051	1,062	e
α_1(Si)	-	0,0411	sans unités
α_2(C)	-	0,0205	
d_1(Si)	-	0,092	
d_2(C)	-	0,096	
S_R	-	0,19	
f_R	0,824	0,919	
γ_T	-	2,498	
γ_S	-	1,362	
μ	0,702	0,813	$\frac{e^2}{V}$
λ	0	0,256	
ν	0	0,952	
δ	0	0	

Tableau (V.E)

Paramètres du " Shell Model " et paramètres du modèle des ions rigides de Vetelino et al.[104]

	Présent travail	Tolpygo[105]	Experim.[106]	Unités
C_{11}	4,002	3,523	3,633	10^{12} dyn/cm^2
C_{12}	1,979	1,404	-	
C_{44}	1,916	2,329	1,494	
e_{14}	9,517	3,33	-	10^5 UESCGS

Tableau (V.F)

Comparaison entre les constantes élastiques et piézoélectriques calculées et mesurées

libres. La charge ionique Z = 1.062 montre que le carbure de silicium est un composé fortement covalent ; elle est pratiquement égale à la charge effective (de Szigetti) car d_1 et d_2 (les polarisabilités mécaniques) sont presque égales.

D'une manière générale, nous constatons une très grande différence pour les courbes de dispersion entre CuCl et SiC. Le bon accord obtenu pour SiC renforce nos conclusions pour CuCl (voir paragraphe précédent).

CHAPITRE VI

MATRICE DYNAMIQUE POUR LA STRUCTURE CUPRITE DANS L'APPROXIMATION DES IONS RIGIDES ET DE LA CHARGE EFFECTIVE - ETUDE DES MECANISMES A DEUX PHONONS

I. INTRODUCTION

La cuprite (Cu_2O) appartient au groupe spatial, non symmorphique, O_h^4 = Pn3m. Sa structure peut être considérée comme composée de deux sous réseaux s'interpénétrant : l'un de type faces centrées correspondant à l'arrangement des ions Cu^+, l'autre de type centré correspondant à l'arrangement des ions O^{--}. L'ion O^{--} situé au centre du cube, pris comme origine, est entouré par quatre ions Cu^+ aux sommets d'un tétraèdre régulier. La cellule élémentaire, de paramètre a = $4{,}26.10^{-8}$ cm, contient six ions, numérotés par un indice k = 1 à 6 ; deux ions O^{--} aux Positions $\frac{a}{2}(0,0,0)$; $\frac{a}{2}(1,1,1)$ désignés respectivement par k = 1, 2 et quatre ions Cu^+ aux positions $\frac{a}{4}(1,1,1)$; $\frac{a}{4}(-1,-1,1)$; $\frac{a}{4}(1,-1,-1)$; $\frac{a}{4}(-1,1,-1)$ désignés respectivement par k = 3, 4, 5, 6.

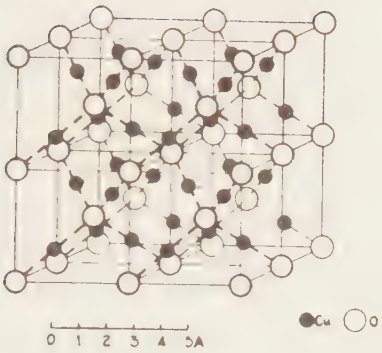
La figure (VI,1) montre la cellule élémentaire de la cuprite ainsi que sa première zone de Brillouin. Les vecteurs de base de cette cellule élémentaire sont définis par :

$$\vec{a}_1 = a\vec{e}_x \quad \vec{a}_2 = a\vec{e}_y \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = a\vec{e}_z$$

où $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$ sont les vecteurs unitaires suivant les trois directions d'un repère cartésien centré sur l'ion k=1. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont alors définis par :

$$\vec{b}_1 = \vec{e}_x/a \quad \vec{b}_2 = \vec{e}_y/a \quad \text{et} \quad \vec{b}_3 = \vec{e}_z/a$$

La cellule élémentaire de la cuprite possède quarante huit éléments de symétrie représentés sur la figure (VI,2). Certains de ces éléments sont associés à la translation non pri-



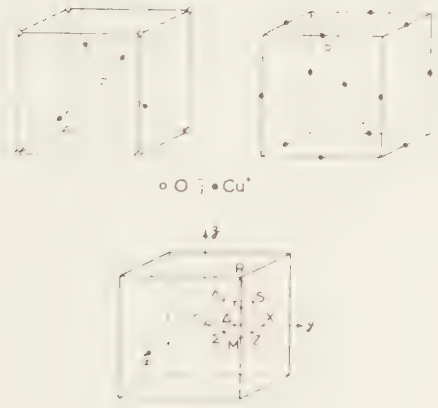


Figure VI.1

Maille élémentaire de la cuprite et zone de Brillouin

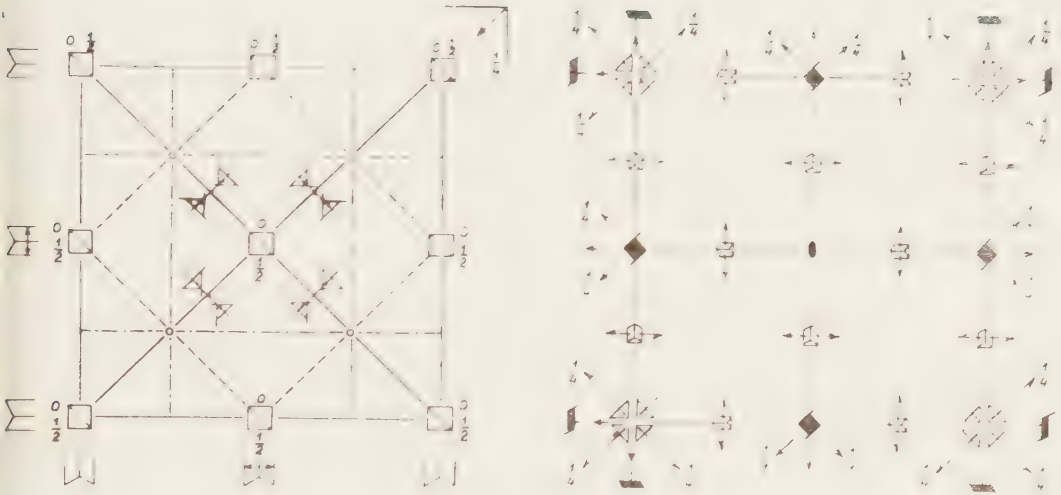


Figure VI.2

Eléments de symétrie de la maille élémentaire de Cu_2

mitive $\vec{\tau} = \frac{a}{2}(1,1,1)$ (voir appendice A3).

Plusieurs études expérimentales des vibrations du réseau de la cuprite[19à27 29,30] ont permis la détermination et l'assignation de la plupart des modes normaux de vibration au centre de la zone de Brillouin. Il a été possible de conclure que le caractère de la cuprite est fortement covalent[19,20,30]. Cette conclusion associée à la complexité de la structure cuprite nous a conduit à considérer le modèle simple des ions rigides pour l'étude de la dynamique du réseau de Cu_2O (cf. chapitre III, paragraphe I).

Le fait de négliger la polarisabilité des ions dans le cristal a été en partie compensé par l'introduction d'une charge ionique effective ajustable Ze, où e est la charge de l'électron.

II. MATRICES DE COUPLAGE ENTRE IONS (COURTE PORTEE)

Pour l'application du modèle des ions rigides, nous avons supposé que les interactions entre ions premiers voisins sont générales[1] et que les interactions entre seconds voisins O^{--} sont centrales ; les interactions entre ions Cu^{+} seconds voisins ne sont pas prises en compte. Cette hypothèse est fondée sur les valeurs des rayons ioniques et des distances réelles des ions dans le réseau.

En effet, le rayon ionique des ions Cu^{+} est de $0,96.10^{-8}$ cm alors que la distance réelle entre deux ions Cu^{+} dans le réseau est de $3,01.10^{-8}$ cm très supérieure au double du rayon ionique.

En ce qui concerne les ions O^{--}, le rayon ionique est de $1,4.10^{-8}$ cm alors que la distance réelle entre deux ions O^{--} dans le réseau est de $3,69.10^{-8}$ cm, valeur comparable au double du rayon ionique.

A l'aide de ces hypothèses, il est nécessaire de déterminer la forme des matrices de couplage, à courte portée, entre ions (cf. chapitre I, paragraphe I).

La théorie des groupes[31,32] permet de préciser la forme des matrices de couplage ainsi que le nombre de paramètres indépendants nécessaires (cf. chapitre I, paragraphe IId).

Par la même méthode exposée dans le chapitre IV, paragraphe I, nous trouvons que la matrice de couplage entre les ions (0;2) et (0;3) par exemple, est :

$$R(0;23) = -\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \qquad \text{(VI.2.1)}$$

La relation (IV.2.3) nous permet alors de déterminer toutes les autres matrices pour l'interaction entre premiers voisins.

En ce qui concerne l'interaction entre oxygènes seconds voisins, le même procédé nous permet de trouver les matrices R(0;kk') pour kk' = 1,2 en fonction de la constante de force centrale γ, seul paramètre retenu dans ce calcul.

III. LA MATRICE DYNAMIQUE

Dans l'approximation du modèle des ions rigides, la matrice dynamique s'écrit sous la forme :

$$\underset{\sim}{\mathcal{D}}(\vec{y}) = \underset{\sim}{M}^{-1/2}\left(\underset{\sim}{R}(\vec{y}) + \underset{\sim}{Z}\underset{\sim}{C}(\vec{y})\underset{\sim}{Z}\right)\underset{\sim}{M}^{-1/2} \qquad \text{(VI.3.1)}$$

où $\underset{\sim}{M}$ et $\underset{\sim}{Z}$ sont des matrices diagonales représentant les masses et les charges ioniques respectivement. $\underset{\sim}{R}$ est la matrice dynamique à courte portée alors que $\underset{\sim}{C}$ est la matrice dynamique à longue portée due à l'interaction coulombienne ; elles dépendent du vecteur d'onde $\vec{y}$.

Comme nous l'avons déjà signalé, la contribution coulombienne $\underset{\sim}{C}(\vec{y})$ est calculée numériquement d'après la méthode d'Ewald[3]. Le résultat de ce calcul pour le cas de la structure cuprite, sera donné dans le paragraphe II du chapitre VII.

En ce qui concerne le potentiel d'interaction à courte portée :

$$\Phi = \sum_{\ell\ell' kk' \alpha\beta} u_\alpha(\ell;k) R_{\alpha\beta}(\ell-\ell';kk') u_\beta(\ell';k') \qquad \text{(VI.3.2)}$$

la matrice dynamique est obtenue par une transformation de

Fourier :

$$R_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') = e^{-i\vec{y}.[\vec{r}(k)-\vec{r}(k')]} \sum_{\ell} R_{\alpha\beta}(\ell;kk')e^{-i\vec{y}.\vec{r}(\ell)} \qquad \text{(VI.3.3)}$$

les indices α,β indiquent les composantes cartésiennes x, y, z. Nous obtenons les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned}
R_{xx}(\vec{y};11) &= 4(\alpha+2\gamma/3)\\
R_{xx}(\vec{y};12) &= -8\gamma C_x C_y C_z/3\\
R_{xx}(\vec{y};13) &= -\alpha E_3\\
R_{xx}(\vec{y};34) &= 0\\
R_{xy}(\vec{y};11) &= 0\\
R_{xy}(\vec{y};12) &= 8\gamma C_z S_x S_y/3\\
R_{xy}(\vec{y};13) &= -\beta E_3\\
R_{xy}(\vec{y};34) &= 0
\end{aligned} \qquad \text{(VI.3.4)}$$

où $C_x = \cos(ay_x/2)$, $S_x = \sin(ay_x/2)$ etc. et $E_k = e^{i\vec{y}.\vec{r}(k)}$.
Les autres éléments de matrice se déduisent par des considérations de symétrie et par la propriété d'hermiticité de la matrice dynamique.

IV. FORME REDUITE DE LA MATRICE DYNAMIQUE AU CENTRE DE LA ZONE DE BRILLOUIN (Voir aussi appendices A3 et A7)

Afin de pouvoir identifier les modes normaux au centre de la zone de Brillouin, il est nécessaire de réduire la matrice dynamique sous forme de blocs diagonaux. Ces blocs correspondent aux différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel (isomorphe au groupe spatial) qui apparaissent dans la décomposition de la représentation des vibrations.

Nous allons donc réduire la matrice dynamique et déterminer la symétrie des modes de vibration au centre Γ de la zone de Brillouin de la cuprite[36].

Au point Γ le groupe spatial O_h^4 et le groupe ponctuel O_h (isomorphes) ont la même table des caractères. Le tableau

Opération de symétrie	$\{E/0\}$	$8\{C_3/0\}$	$3\{C_4^2/0\}$	$6\{C_4/\tau\}$	$6\{C_2'/\tau\}$	$\{I/\tau\}$	$8\{S_6/\tau\}$	$3\{\sigma_h/\tau\}$	$6\{S_4/0\}$	$6\{\sigma_d/0\}$
Nb. d'ions invariants	6	3	2	0	2	4	1	0	2	4
Caractères de Γ_{vib}	18	0	-2	0	-2	-12	0	0	-2	4
Caractères de Γ_{HO}	6	0	-2	0	0	0	0	0	-2	2
Caractères de Γ_{HC}	12	0	0	0	-2	-12	0	0	0	2

Tableau (VI,A)

Table des caractères pour les représentations réductibles des ensembles de coordonnées homologues et de Γ_{vib} pour la structure cuprite.

(VI,A) donne le nombre d'ions invariants pour chaque classe d'opérations de symétrie, les caractères de la représentation des vibrations Γ_{vib} , ainsi que les caractères pour les représentations des coordonnées homologues Γ_{H0} et Γ_{HC} correspondant aux ions 0^{--} et Cu^{+} respectivement.

Les caractères de Γ_{vib} sont obtenus en multipliant le nombre d'ions invariants sous l'action d'une opération de symétrie, par la contribution au caractère associée à cette opération[31,32,37]. (voir appendice A7).

A l'aide du tableau (VI,A) on peut décomposer les représentations réductibles ; on trouve :

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_{H0} &= \Gamma_{15} \oplus \Gamma'_{25} \\ \Gamma_{HC} &= \Gamma'_{2} \oplus \Gamma'_{12} \oplus 2\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25} \\ \Gamma_{vib} &= 3\Gamma_{15} \oplus \Gamma'_{12} \oplus \Gamma'_{2} \oplus \Gamma'_{25} \oplus \Gamma_{25} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.4.1)}$$

Les règles de sélection pour les vibrations optiquement actives[31,32,37] nous informent que l'on doit observer deux bandes d'absorption infrarouge de symétrie Γ_{15} [19à24,30] et une bande active en diffusion Raman[25] de symétrie Γ'_{25}.

L'un des trois modes Γ_{15} correspondant aux vibrations acoustiques, combinant les ensembles de coordonnées homologues {0} et {C} associés aux ions 0^{--} et Cu^{+} respectivement.

On trouve les coordonnées de symétrie suivantes :

- $^{A}\Gamma_{15x,y,z}$ — Combinaisons linéaires des ensembles {0} et {C}. Modes acoustiques.
- $^{01}\Gamma_{15x,y,z}$ — Combinaisons linéaires des ensembles {0} et {C}. Modes optiques infrarouge actifs.
- $^{02}\Gamma_{15x,y,z}$ — Combinaisons linéaires de l'ensemble {C}. Modes optiques infrarouge actifs.
- $\Gamma_{25yz,zx,xy}$ — Combinaisons linéaires de l'ensemble {C}. Modes optiques.
- $\Gamma'_{25yz,zx,xy}$ — Combinaisons linéaires de l'ensemble {0}. Modes optiques Raman actifs.

- $\Gamma'_{12.1,2}$ - Combinaisons linéaires de l'ensemble {C}. Modes optiques.

- Γ'_2 Combinaisons linéaires de l'ensemble {C}. Modes optiques.

Si $\vec{w}(\ell;k) = \sqrt{m_k}\,\vec{u}(\ell;k)$ est le vecteur déplacement réduit (m_k est la masse du k-ième ion), les coordonnées de symétrie S sont construites à l'aide des opérateurs de projection de la manière suivante :

$$S^{(\gamma)}_{n\alpha} = N \sum_h \mathcal{C}^{(\gamma)}_{\alpha\alpha}(h)\,h\cdot \quad , \quad S^{(\gamma)}_{n\beta} = N \sum_h \mathcal{C}^{(\gamma)}_{\beta\alpha}(h)\,h S^{(\gamma)}_{n\alpha} \qquad \text{(VI.4.2)}$$

où (γ) identifie la représentation irréductible considérée ; h sont les opérations de symétrie du groupe spatial et $\mathcal{C}^{(\gamma)}_{\beta\alpha}(h)$ les éléments des matrices représentant h dans la représentation irréductible (γ) ; ζ est l'une quelconque des composantes de $\vec{w}(\ell;k)$ ou une combinaison linéaire de ces dernières. N est un facteur de normalisation.

A l'aide des coordonnées de symétrie ainsi construites, tableau (VI,B), on obtient la description qualitative des mouvements des ions dans chaque mode de vibration :

- $^{A}\Gamma_{15x,y,z}$ Déplacement du réseau entier dans les directions x, y, z.

- $^{01}\Gamma_{15x,y,z}$ Mouvements relatifs des réseaux Cu^{+} et O^{--} suivant des directions opposées. Le centre de masse est immobile.

- $^{02}\Gamma_{15x,y,z}$ Distorsions orthorhombiques du tétraèdre des Cu^{+} dans des plans perpendiculaires à x, y, z avec élongation et compression suivant les diagonales des faces du cube. Les ions O^{--} sont immobiles.

- $\Gamma_{25yz,zx,xy}$ Rotations du tétraèdre des Cu^{+} autour des axes x, y, z créant une distorsion de la liaison linéaire $O^{--} - Cu^{+} - O^{--}$.

- $\Gamma'_{25yz,zx,xy}$ Déplacements opposés des deux sous réseaux O^{--}

sj / kω	x	y	z	$^{01}\Gamma_{15,x}$	$^{02}\Gamma_{15,x}$	$^{01}\Gamma_{15,y}$	$^{02}\Gamma_{15,y}$	$^{01}\Gamma_{15,z}$	$^{02}\Gamma_{15,z}$	25 yz	25 zx	25 xy	25' yz	25' zx	25' xy	12 1	12 2	Γ'_2
1x	a	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2x	a	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0
1y	0	a	0	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2y	0	a	0	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
1z	0	0	a	0	0	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
2z	0	0	a	0	0	0	0	2b	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
3x	b	0	0	-a	0	0	1	0	1	0	-1	1	0	0	0	1	-1	1
4x	b	0	0	-a	0	0	1	0	-1	0	-1	-1	0	0	0	-1	1	-1
5x	b	0	0	-a	0	0	-1	0	-1	0	1	-1	0	0	0	1	-1	1
6x	b	0	0	-a	0	0	-1	0	1	0	1	1	0	0	0	-1	1	-1
3y	0	b	0	0	1	-a	0	0	1	1	0	-1	0	0	0	-1	-1	1
4y	0	b	0	0	1	-a	0	0	-1	1	0	1	0	0	0	1	1	-1
5y	0	b	0	0	-1	-a	0	0	1	-1	0	-1	0	0	0	1	1	-1
6y	0	b	0	0	-1	-a	0	0	-1	-1	0	1	0	0	0	-1	-1	1
3z	0	0	b	0	1	0	1	-a	0	-1	1	0	0	0	0	0	2	1
4z	0	0	b	0	-1	0	-1	-a	0	1	-1	0	0	0	0	0	2	1
5z	0	0	b	0	-1	0	1	-a	0	1	1	0	0	0	0	0	-2	-1
6z	0	0	b	0	1	0	-1	-a	0	-1	-1	0	0	0	0	0	-2	-1

sj	$^{A}\Gamma_{15.x,y,z}$	$^{01}\Gamma_{15.x,y,z}$	$^{02}\Gamma_{15.x,y,z}$	$\Gamma_{25.yz,zx,xy}$	$\Gamma'_{25.yz,zx,xy}$	$\Gamma'_{12,1}$	$\Gamma'_{12,2}$	Γ'_2
N_{sj}	$\left(\frac{m_1 m_2}{2m_1+4m_2}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{m_1 m_2}{m_1+2m_2}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$

Coordonnées de symétrie pour les différentes représentations irréductibles au centre de la zone de Brillouin de la cuprite. La dernière ligne indique les facteurs de normalisation pour les combinaisons linéaires correspondantes. a = $1/\sqrt{m_2}$, b = $1/\sqrt{m_1}$, m_1 = masse de l'oxygène , m_2 = masse du cuivre.

Tableau VI,B

suivant les axes x, y, z.

- $\Gamma'_{12.1}$ " Twisting " du tétraèdre des Cu^+ autour de l'axe z, les arêtes perpendiculaires à z se déplaçant dans des directions opposées.

- $\Gamma'_{12.2}$ Compression isotrope du tétraèdre des Cu^+ perpendiculaire à l'axe z associée à une élongation suivant l'axe z, le volume restant inchangé.

- Γ'_2 Dilatation isotrope du tétraèdre des Cu^+.

Les modes que nous avons ainsi déterminés sont en accord avec ceux donnés par Huang[34] mais diffèrent légèrement de ceux décrits par Elliott[33] ; ce dernier trouve que dans le mode $^{02}\Gamma_{15}$ l'oxygène au centre du cube se déplace dans la direction [001].

Le tableau (VI,B) des coordonnées de symétrie, exprime la matrice U^t unitaire qui réduit complètement la matrice dynamique $\mathcal{D}(\vec{y}=0)$ au centre Γ de la zone de Brillouin :

$$\mathcal{D}_{réd}(\vec{y}=0) = U \cdot \mathcal{D}(\vec{y}=0) \cdot U^t \qquad \text{(VI.4.3)}$$

La réduction à l'aide de la relation précédente mène aux expressions suivantes pour les fréquences des modes normaux de vibration au centre de la zone de Brillouin :

$$\begin{aligned}
&- A_{\Gamma_{15}} && : \omega^2 = 0 \\
&- \Gamma_{25} && : \omega^2 = \frac{2}{m_2}(c + g - d - t) \\
&- \Gamma'_{25} && : \omega^2 = \frac{2}{m_2}(b + 2c) \\
&- \Gamma'_{12} && : \omega^2 = \frac{2}{m_2}(c + 2g - d) \\
&- \Gamma'_2 && : \omega^2 = \frac{2}{m_2}(c + 2d + 2g) \\
&- {}^0\Gamma_{15}(L) && : \begin{vmatrix} \frac{4c'}{m^*} - \omega^2 & \frac{-4d}{(m^* m_2)^{1/2}} \\ \frac{-4d}{(m^* m_2)^{1/2}} & \frac{2(c + d + g - t)}{m_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0
\end{aligned} \qquad \text{(VI.4.4)}$$

$$-{}^{0}\Gamma_{15}(T) \quad : \quad \begin{vmatrix} \frac{4c}{m^*} - \omega^2 & \frac{-4d}{(m^* m_2)^{1/2}} \\ \frac{-4d}{(m^* m_2)^{1/2}} & \frac{2(c+d+g-t)}{m_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(VI.4.4)}$$

où $m^* = 2m_1m_2/(m_1+2m_2)$, m_1 = masse de l'oxygène , m_2 = masse du cuivre. $c' = c+2Q$ ($Q = 4\pi \frac{(Ze)^2}{a^3}$ contribution du champ macroscopique) , $c = \alpha - \frac{8\pi}{3}\frac{(Ze)^2}{a^3}$, $d = \beta - 21{,}2408\frac{(Ze)^2}{a^3}$, $g = 8{,}5226\frac{(Ze)^2}{a^3}$, $t = 4{,}4789\frac{(Ze)^2}{a^3}$, $b = \frac{16\pi}{3}\frac{(Ze)^2}{a^3}$, e = charge de l'électron.

V. LES MECANISMES A DEUX PHONONS AU CENTRE DE LA ZONE DE BRILLOUIN[71]

Nous avons vu (chapitre IV, paragraphe VI) que la théorie des groupes nous permet de déterminer les symétries des mécanismes à deux phonons optiquement actifs en absorption infrarouge ou en diffusion Raman. Ces mécanismes sont de deux types autorisant l'activité des fréquences d'harmoniques et des fréquences de combinaison de phonons. Bien que ces mécanismes à deux phonons peuvent se manifester en tout point des bords et au centre de la zone de Brillouin, nous nous sommes limités au seul centre Γ de cette zone.

Le problème principal consiste en la détermination des caractères χ des représentations des processus à deux phonons.

Considérons d'abord les fréquences d'harmoniques. On doit distinguer trois cas par rapport à la représentation irréductible de l'état initial.

Si la fréquence excitée n'est pas dégénérée, toutes les fréquences d'harmoniques ne sont pas dégénérées, mais les harmoniques d'une fréquence doublement dégénérée auront une dégénérescence v+1 alors que ceux d'une fréquence triplement dégénérée auront une dégénérescence $\frac{1}{2}(v+1)(v+2)$; v est le nombre quantique associé au mécanisme.

Les propriétés de symétrie des polynomes d'Hermite, fonctions de base pour les oscillateurs harmoniques, conduisent aux résultats suivants[37] :

. Fréquences fondamentales non dégénérées :

$$\left.\begin{aligned} \chi_v(h) &= 1 \qquad \text{pour v pair} \\ \chi_v(h) &= \chi^{(\gamma)}(h) \quad \text{pour v impair} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.5.1)}$$

h est l'opération de symétrie du groupe, γ identifie la représentation irréductible de l'état initial.

. Fréquences doublement dégénérées :

$$\left.\begin{aligned} \chi_v(h^+) &= \frac{\sin[(v+1)\alpha_h^+]}{\sin[\alpha_h^+]} \\ \chi_v(h^-) &= \begin{cases} 0 & \text{pour v impair} \\ 1 & \text{pour v pair} \end{cases} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.5.2)}$$

h^+ est associé au signe + et h^- au signe - ; la connaissance du signe est donnée par la règle suivante : il est négatif si et seulement si $\chi^{(\gamma)}(h) = 0$ et $\chi^{(\gamma)}(h^2) = 2$. La valeur de α_h est donnée par la formule :

$$\chi^{(\gamma)}(h) = 2 \cos \alpha_h \qquad \text{(VI.5.3)}$$

. Fréquences triplement dégénérées :

$$\left.\begin{aligned} \chi_v(h^+) &= \frac{\sin[(v+1)\alpha_h^+/2]}{\sin[\alpha_h^+/2]} \cdot \frac{\sin[(v+2)\alpha_h^+/2]}{\sin[\alpha_h^+]} \\ \chi_v(h^-) &= \frac{\sin[(v+1)\alpha_h^-/2]}{\cos[\alpha_h^-/2]} \cdot \frac{\cos[(v+2)\alpha_h^-/2]}{\sin[\alpha_h^-]} \quad \text{pour v impair} \\ \chi_v(h^-) &= \frac{\cos[(v+1)\alpha_h^-/2]}{\cos[\alpha_h^-/2]} \cdot \frac{\sin[(v+2)\alpha_h^-/2]}{\sin[\alpha_h^-]} \quad \text{pour v pair} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.5.4)}$$

le signe est respectivement ± si $\chi^{(\gamma)}(h^2) = |\chi^{(\gamma)}(h)|^2 \mp 2\chi^{(\gamma)}(h)$; la valeur de α_h est donnée maintenant par :

$$\chi^{(\gamma)}(h) = \pm 1 + 2 \cos \alpha_h \qquad \text{(VI.5.5)}$$

Lorsque $\chi^{(\gamma)}(h) = 0$ le signe dans la relation (VI.5.5) est + si

Pour le cas des fréquences de combinaison le problème est beaucoup plus simple car la représentation formée par les fonctions de base est le produit direct des représentations des deux coordonnées normales des états initiaux, donc :

$$\chi_v(h) = \chi^{(i_1)}(h).\chi^{(i_2)}(h) \qquad \text{(VI.5.6)}$$

Les mêmes règles de sélection que pour le cas de mécanismes à un phonon sont valables quant à l'activité infrarouge ou Raman.

A l'aide des formules précédentes, nous pouvons déterminer les processus à deux phonons (v=2) actifs au centre de la zone de Brillouin de la cuprite. Les résultats pour les fréquences d'harmoniques sont présentés dans le tableau (VI,C). Le tableau (VI,D) résume la table de multiplication pour les représentations irréductibles du groupe T_d ; afin d'utiliser cette table pour le groupe O_h, il suffit d'ajouter des signes supérieurs + et - et de respecter la règle usuelle de multiplication des signes.

Le tableau (VI,E) résume les résultats pour les fréquences de combinaisons.

Nous remarquons que l'on peut observer cinq fréquences d'harmoniques actives en diffusion Raman, toutes polarisées. On peut aussi observer quatre fréquences de combinaisons actives en infrarouge et cinq en Raman, ces dernières étant toutes dépolarisées.

Comme nous le verrons plus loin, les valeurs des fréquences pour ces processus à deux phonons sont tellement voisines qu'il est extrêmement difficile de les identifier.

A_{1g}	A_{2g}	E_g	F_{1g}	F_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	F_{1u}	F_{2u}
Γ_1^+	Γ_1^+	Γ_{12}^+	Γ_{15}^+	Γ_{25}^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_{12}^-	Γ_{15}^-	Γ_{25}^-
1	2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{15}'	Γ_{25}'
1	2	Γ_3	Γ_5	Γ_4	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_{10}	Γ_9
$(\vec{\alpha})$		$(\vec{\alpha})$		$(\vec{\alpha})$				$(\vec{\mu})$	

Correspondance entre les différentes notations des représentations irréductibles du groupe O_h

(*)		E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_2^-	$\chi_2(h)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_{12}^-	$\chi\Gamma_{12}^-(h)$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
	signe	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
	α_h	0	$\frac{2\pi}{3}$	0			π	$\frac{\pi}{3}$	π		
	$\chi_2(h)$	3	0	3	1	1	3	0	3	1	0
Γ_{25}^+	$\chi\Gamma_{25}^+(h)$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
	signe	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
	α_h	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{\pi}{2}$	0	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{\pi}{2}$	0
Γ_{15}^-	$\chi\Gamma_{15}^-(h)$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
	signe	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
	α_h	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{\pi}{2}$	π	π	$\frac{\pi}{3}$	0	$\frac{\pi}{2}$	0
Γ_{25}^-	$\chi\Gamma_{25}^-(h)$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1
	signe	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+
	α_h	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{\pi}{2}$	0	π	$\frac{\pi}{3}$	0	$\frac{\pi}{2}$	π
	Pour les trois $\chi_2(h)$..	6	0	2	0	2	6	0	2	0	2

(*) Fondamental.

Caractères des représentations irréductibles pour les fréquences d'harmoniques au point Γ de Cu_2O

Fondamental.	Réduction.	Activité.
Γ_2^-	Γ_1^+	Raman
Γ_{12}^-	$\Gamma_1^+ + \Gamma_{12}^+$	"
Γ_{25}^+		
Γ_{15}^-	$\Gamma_1^+ + \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{25}^+$	"
Γ_{25}^-		

Réduction et activité des représentations irréductibles pour les fréquences d'harmoniques. Toutes les Raman actives sont polarisées.

Tableau VI,C

Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
Γ_2	-	Γ_1	Γ_{12}	Γ_{25}	Γ_{15}
Γ_{12}	-	-	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_{12}$	$\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$	$\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$
Γ_{15}	-	-	-	$\Gamma_1+\Gamma_{12}+\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$	$\Gamma_2+\Gamma_{12}+\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$
Γ_{25}	-	-	-	-	$\Gamma_1+\Gamma_{12}+\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$

Tableau VI,D

Réduction des combinaisons binaires de représentations irréductibles du groupe T_d

Infrarouge active		Raman active	
Produit direct.	Réduction.	Produit direct.	Réduction.
$\Gamma_2^- \times \Gamma_{25}^+$	Γ_{15}^-	$\Gamma_2^- \times \Gamma_{12}^-$	Γ_{12}^+
$\Gamma_{12}^- \times \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_2^- \times \Gamma_{15}^-$	Γ_2^+
$\Gamma_{15}^- \times \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_{12}^- \times \Gamma_{15}^-$	$\Gamma_{15}^+ + \Gamma_2^+$
$\Gamma_{25}^+ \times \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_{12}^- \times \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$
-	-	$\Gamma_{15}^- \times \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$

Tableau VI,E

Représentations irréductibles pour les fréquences de combinaison au point Γ de Cu_2O.

Toutes les Raman actives sont dépolarisées.

CHAPITRE VII

CALCUL NUMERIQUE POUR L'OXYDE CUIVREUX - DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

I. DONNEES EXPERIMENTALES

Les données expérimentales dont on dispose pour l'oxyde cuivreux sont de quatre types :

Données d'absorption ou de réflexion infrarouge

Les mesures reportées dans les références 19 à 24 et 30 fournissent les fréquences suivantes :

$$\nu'^{01}_{LO}(\Gamma_{15}) = 149 \text{ cm}^{-1} \quad (4{,}47.10^{12} \text{ s}^{-1})$$

$$\nu'^{01}_{TO}(\Gamma_{15}) = 146 \text{ cm}^{-1} \quad (4{,}38.10^{12} \text{ s}^{-1}) \qquad \varepsilon^{\circ} = 7.5$$

$$\nu'^{02}_{LO}(\Gamma_{15}) = 645 \text{ cm}^{-1} \quad (19{,}35.10^{12} \text{ s}^{-1}) \qquad \varepsilon^{\infty} = 6.46$$

$$\nu'^{02}_{TO}(\Gamma_{15}) = 611 \text{ cm}^{-1} \quad (18{,}35.10^{12} \text{ s}^{-1})$$

La figure (VII,1) montre le spectre de réflexion infrarouge que nous avons obtenu. La relation de Lyddane-Sachs-Teller généralisée est très bien satisfaite, ainsi que la règle des intensités d'oscillateurs[21].

Données de diffusion Raman

Malgré les règles de sélection pour la diffusion Raman, qui prédisent la présence d'une seule raie optiquement active de symétrie Γ'_{15} , Reydellet[25] a observé un grand nombre de raies. Toutes les fréquences infrarouge actives ont été obtenues ; il est probable que les cristaux étudiés sont fortement perturbés soit par des impuretés soit par des déformations internes détruisant plus ou moins fortement la symétrie cristalline.

La figure (VII,2) montre un spectre Raman obtenu par Reydellet. L'activation de plusieurs modes en diffusion Raman

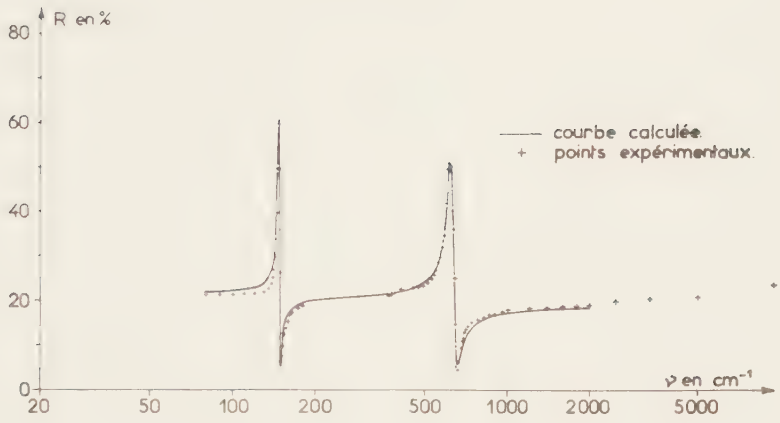


Figure VII.1

Spectre de réflexion infrarouge d'un échantillon prismatique de Cu_2O. La courbe a été calculée à l'aide de la théorie classique de la dispersion[19,20]

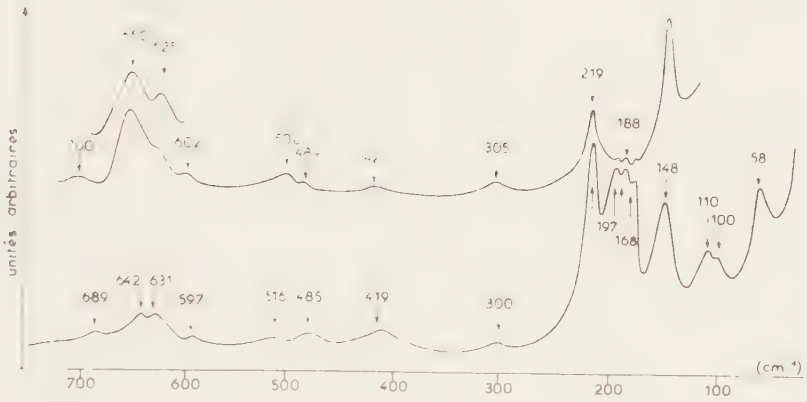


Figure VII.2

Spectre de diffusion Raman de Cu_2O obtenue par Reydellet[25]

a) le spectre supérieur correspond à une longueur d'onde excitatrice de 4880 Å et le spectre inférieur à 6471 Å

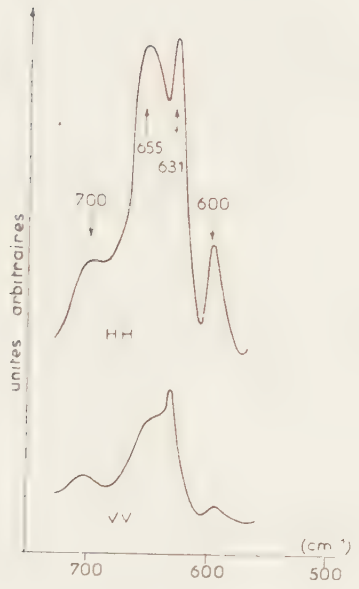


Figure VII.2

Spectre de diffusion Raman de Cu_2O obtenu par Reydellet[25]

b) Spectre du groupe de raies entre 500 et 800 cm^{-1} pour deux polarisations différentes (T = 150°K).

rend difficile l'identification du mode correspondant à la symétrie Γ'_{15}.

Données obtenues par des mesures indirectes

Des mesures d'absorption au voisinage du bord rouge d'absorption de Cu_2O, ont permis la mise en évidence d'un phonon d'énergie 105 cm^{-1} [26,27,29]. Cette valeur a aussi été observée par absorption directe par Stekhanov[24]. Très récemment, C. Schwab a mis en évidence la présence d'un phonon d'énergie 300 cm^{-1} dans ce même bord d'absorption.

Mesures des constantes élastiques

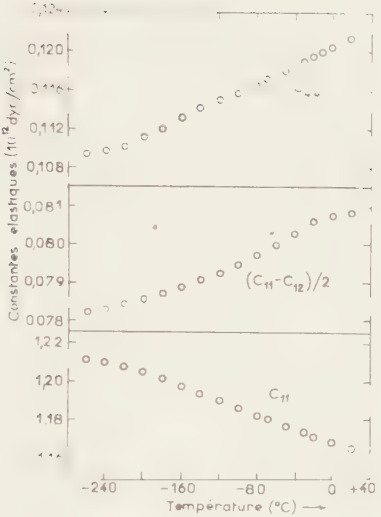
La mesure des trois constantes élastiques indépendantes de l'oxyde cuivreux a été effectuée par Hallberg et Hanson[38] sur des monocristaux préparés par Schwab[29]. Les valeurs obtenues à 20°C sont les suivantes :

$$\left.\begin{aligned} c_{11} &= 1,165 \\ c_{12} &= 1,003 \\ c_{44} &= 0,1214 \end{aligned}\right\} 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2$$

Zuckerwar[40] a aussi mesuré les trois éléments indépendants, s_{11}, s_{12}, s_{44}, de la matrice inverse de la matrice des constantes élastiques ; la figure (VII,3) montre les valeurs mesurées en fonction de la température.

II. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

Le calcul des courbes de dispersion pour un cristal donné nécessite la connaissance des paramètres à courte portée $R_{\alpha\beta}(\ell-\ell';kk')$. Dans le cas de l'oxyde cuivreux, ces paramètres, définis dans le paragraphe II du chapitre VI, sont α, β, γ et la charge effective Z^*. La détermination de ces quantités à l'aide des constantes élastiques[38] est extrêmement ardue car elle exige la solution littérale d'un système de dix huit équations à dix huit inconnues[1]. Nous avons donc choisi d'adapter ces paramètres aux données optiques seules, plus précisément aux modes LO et TO des fréquences actives en absorption infrarouge.



Température (°C)	C_{11}	C_{12}	C_{44}
20	1.165	1.003	0.1214
0	1.168	1.006	0.1204
-20	1.171	1.010	0.1194
-50	1.176	1.016	0.1179
-80	1.182	1.022	0.1165
-100	1.186	1.027	0.1157
-120	1.190	1.031	0.1148
-140	1.193	1.035	0.1140
-170	1.199	1.041	0.1127
-200	1.204	1.047	0.1110
-220	1.208	1.050	0.1100
-240	1.210	1.053	0.1096
-260	1.211	1.054	0.1093
-269	1.211	1.054	0.1093

Figure (VII,3a)

Variation des constantes élastiques de Cu_2O en fonction de la température (réf. 38)

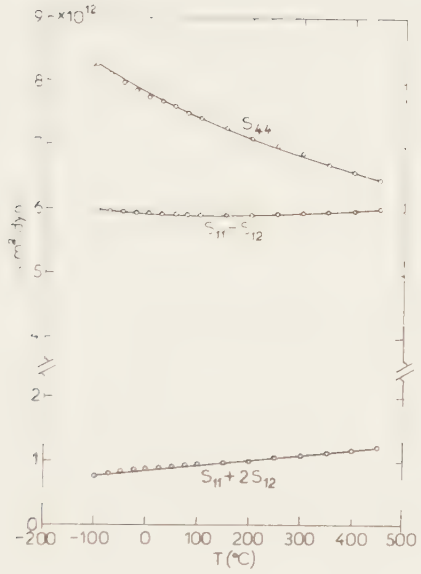


Figure VII.3b

Variation des modules élastiques de Cu_2O en fonction de la température (d'après Zuckerwar[40])

La fréquence Raman n'étant pas connue sans ambiguité, nous avons décidé de conserver seulement les trois paramètres α, β et Z^*. Dans une première étape, nous avons admis que $\gamma=0$. Les quatre fréquences LO et TO sont reliées entre elles par la relation de Lyddane-Sachs-Teller généralisée[39], par conséquent seules trois données expérimentales indépendantes et bien identifiées sont disponibles.

On a obtenu les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= 7.12 \\ \beta &= 5.92 \end{aligned}\right\} \ 10^4 \text{ dyn/cm} \qquad Z^* = 0.35 \qquad \text{(VII.2.1)}$$

Le tableau (VII,A) résume les valeurs expérimentales[19à21,29,30] et les valeurs calculées des fréquences au centre de la zone de Brillouin.

Les coefficients coulombiens pour la structure cuprite ont été calculés numériquement d'après la méthode d'Ewald . Nous les avons exprimés sous la forme suivante :

$$C_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') = \frac{e^2}{v} Z_k Z_{k'} A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') - \delta_{kk'} \cdot \frac{e^2}{v} \cdot Z_k \sum_{k''} Z_{k''} A_{\alpha\beta}(0;kk'') \qquad \text{(VII.2.2)}$$

Les tableaux (VII,B1) à (VII,B3) donnent les valeurs de $A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk')$ pour un certain nombre de vecteurs d'onde réduits $\zeta = \frac{|\vec{y}|a}{2\pi}$ dans les trois directions principales de l'espace réciproque : $[\zeta,0,0]$, $[\zeta,\zeta,0]$ et $[\zeta,\zeta,\zeta]$. Les valeurs des coefficients qui n'y figurent pas sont obtenues à partir des relations de symétrie suivantes :

$$\left.\begin{aligned} C_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') &= C_{\beta\alpha}(\vec{y};kk') = C^*_{\beta\alpha}(\vec{y};k'k) \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};1k) &= C^*_{\alpha\beta}(\vec{y};2k) \text{ pour } k=3,4,5,6 \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};34) &= C_{\alpha\beta}(\vec{y};56) \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};35) &= C_{\alpha\beta}(\vec{y};46) \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};36) &= C_{\alpha\beta}(\vec{y};45) \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};11) &= C_{\alpha\beta}(\vec{y};22) \\ C_{\alpha\beta}(\vec{y};kk) &= C_{\alpha\beta}(\vec{y};k'k') \text{ pour } k \text{ et } k' = 3,4,5,6 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.2.3)}$$

(* = complexe conjugué)

	$O1_{15}$		Γ_{25}	Γ_{2}	$O2_{15}$		Γ_{12}	Γ_{25}
Calculée	LO	TO			LO	TO		
10^{12} s^{-1}	19,17	18,23	16,48	9,22	4,78	4,29	3,32	2,96
cm^{-1}	639	608	549	307	159	143	110	99
Mesurée								
10^{12} s^{-1}	19,35	18,35	?	9,0	4,47	4,38	3,3	3,15
cm^{-1}	645	611		300	149	146	110	105
Activité	I.R.		Raman		I.R.			
Référence	19 à 24 et 30		25	25	19 à 24		24,25	24

Tableau (VII,A)

Valeurs expérimentales et calculées au centre de la zone de Brillouin de la cuprite (Cu_2O).

	8.3777	8.3777	8.3777	8.3777	8.3777	8.3777	4.0438	17.0453	4.0438
	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−8.5226	−8.5226	4.4789
	−4.1888	4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	4.4789	−8.5226	−8.5226
	0.0	0.0	10.6204	10.6204	−10.6204	10.6204	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.6204	10.6204	10.6204	−10.6204	0.0	0.0	0.0
ζ = 0	0.0	0.0	−10.6205	−10.6204	10.6204	10.6204	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

	8.5034	7.9584	8.2720	8.2720	8.2720	8.2720	3.8455	16.9434	3.8455
	−4.2517	−3.9792	−4.1360	−4.1360	−4.1360	−4.1360	−8.1007	−8.4719	4.2552
	−4.2517	−3.9792	−4.1360	−4.1360	−4.1360	−4.1360	4.2552	−8.4719	−8.1007
	0.0	0.0	−10.4754	10.4754	−10.4754	10.4754	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.5499	10.5499	10.5499	−10.5499	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.5499	−10.5499	10.5499	10.5499	0.0	0.0	0.0
ζ = 0.1	0.0	0.0	1.2955	−1.2955	1.2955	−1.2955	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−0.6477	0.6477	−0.6477	0.6477	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−0.6477	0.6477	−0.6477	0.6477	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.5754	−1.5754	−1.5754	−1.5754	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−2.1100	−2.1100	2.1100	2.1100	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−2.1100	2.1100	2.1100	−2.1100	0.0	0.0	0.0

	8.8321	6.7498	7.9585	7.9585	7.9585	7.9585	3.2706	16.6789	3.2706
	−4.4160	−3.3749	−3.9792	−3.9792	−3.9792	−3.9792	−6.8802	−8.3396	3.6096
	−4.4160	−3.3749	−3.9792	−3.9792	−3.9792	−3.9792	3.6096	−8.3396	−6.8802
	0.0	0.0	−10.0473	10.0473	−10.0473	10.0473	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.3295	10.3295	10.3295	−10.3295	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.3295	−10.3295	10.3295	10.3295	0.0	0.0	0.0
ζ = 0.2	0.0	0.0	2.5612	−2.5612	2.5612	−2.5612	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.2806	1.2806	−1.2806	1.2806	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.2806	1.2806	−1.2806	1.2806	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.1239	−3.1239	−3.1239	−3.1239	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−4.0927	−4.0927	4.0927	4.0927	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−4.0927	4.0927	4.0927	−4.0927	0.0	0.0	0.0

	9.2360	4.8860	7.4462	7.4462	7.4462	7.4462	2.3757	16.3533	2.3757
	−4.6184	−2.4430	−3.7231	−3.7231	−3.7231	−3.7231	−4.9893	−8.1768	2.6135
	−4.6184	−2.4430	−3.7231	−3.7231	−3.7231	−3.7231	2.6135	−8.1768	−4.9893
	0.0	0.0	−9.3556	9.3556	−9.3556	9.3556	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.9342	9.9342	0.9342	−9.9342	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.9342	−9.9342	0.9342	0.9342	0.0	0.0	0.0
ζ = 0.3	0.0	0.0	3.7677	−3.7677	3.7677	−3.7677	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.8838	1.8838	−1.8838	1.8838	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.8838	1.8838	−1.8838	1.8838	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−4.6168	−4.6168	−4.6168	−4.6168	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−5.8460	−5.8460	5.8460	5.8460	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−5.8460	5.8460	5.8460	−5.8460	0.0	0.0	0.0

Tableau VII,B1

Coefficients coulombiens de Cu_2O dans la direction [ζ,0,0

Tableau VII,B1

(suite)

	2.5611	6.7498	6.7498	6.7498	6.7498	1.2487	16.0912	1.2487
	−1.2806	−3.3749	−3.3749	−3.3749	−3.3749	−2.6190	−8.0457	1.3702
	−1.2806	−3.3749	−3.3749	−3.3749	−3.3749	1.3702	−8.0457	−2.6190
	0.0	−8.4299	8.4299	−8.4299	8.4299	0.0	0.0	0.0
	0.0	−9.3263	9.3263	9.3263	−9.3263	0.0	0.0	0.0
	0.0	−9.3263	−9.3263	9.3263	9.3263	0.0	0.0	0.0
	0.0	4.8861	−4.8861	4.8861	−4.8861	0.0	0.0	0.0
	0.0	−2.4430	2.4430	−2.4430	2.4430	0.0	0.0	0.0
	0.0	−2.4430	2.4430	−2.4430	2.4430	0.0	0.0	0.0
	0.0	−6.0225	−6.0225	−6.0225	−6.0225	0.0	0.0	0.0
	0.0	−7.3088	−7.3088	7.3088	7.3088	0.0	0.0	0.0
	0.0	−7.3088	7.3088	7.3088	−7.3088	0.0	0.0	0.0

	5.8887	5.8887	5.8887	5.8887	0.0	15.9914	0.0
	−2.9444	−2.9444	−2.9444	−2.9444	0.0	−7.9957	0.0
	−2.9444	−2.9444	−2.9444	−2.9444	0.0	−7.9957	0.0
	−7.3061	7.3061	−7.3061	7.3061	0.0	0.0	0.0
	−8.4634	8.4634	8.4634	−8.4634	0.0	0.0	0.0
	−8.4634	−8.4634	8.4634	8.4634	0.0	0.0	0.0
	5.8887	−5.8887	5.8887	−5.8887	0.0	0.0	0.0
	−2.9444	2.9444	−2.9444	2.9444	0.0	0.0	0.0
	−2.9444	2.9444	−2.9444	2.9444	0.0	0.0	0.0
	−7.3061	−7.3061	−7.3061	−7.3061	0.0	0.0	0.0
	−8.4634	−8.4634	8.4634	8.4634	0.0	0.0	0.0
	−8.4634	8.4634	8.4634	−8.4634	0.0	0.0	0.0

Tableau VII,B2

Coefficients coulombiens de Cu_2O dans la direction $[\zeta,\zeta,0$

	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	−2.2394	10.7621	−2.2394
	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	2.0944	−2.2394	−2.2394	10.7621
	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	−4.1888	4.4789	−8.5226	−8.5226
	0.0	0.0	−10.6204	10.6204	−10.6204	10.6204	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.6204	10.6204	10.6204	−10.6204	0.0	0.0	0.0
	6.2832	6.2832	−4.3373	−4.3373	16.9037	16.9037	6.2832	6.2832	6.2832
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

	2.1566	1.8900	1.9918	1.9918	2.0920	2.0920	−2.0214	10.4232	−2.3705
	2.1566	1.8900	1.9918	1.9918	2.0920	2.0920	−2.0214	−2.3705	10.4232
	−4.3133	−3.7802	−3.9836	−3.9836	−4.1842	−4.1842	4.0426	−8.0527	−8.0527
	0.0	0.0	−10.1168	10.1168	−10.6939	10.6939	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	10.1168	10.1168	10.6939	−10.6939	0.0	0.0	0.0
	5.7866	6.5993	−4.1205	−4.1204	16.8451	16.8451	7.2205	5.9455	5.9455
	0.0	0.0	0.6396	−0.6396	1.8531	−1.8532	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.6396	−0.6396	−1.8532	1.8531	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−1.2792	1.2792	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.6385	−3.6385	0.5142	0.5142	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.6385	−3.6385	0.5142	0.5142	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−4.2632	4.2632	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau VII,B2

(suite)

	2.3127	1.3597	1.6941	1.6941	2.0860	2.0860	−1.4548	9.3155	−2.5811
	2.3127	1.3597	1.6941	1.6941	2.0860	2.0860	−1.4548	−2.5811	9.3155
	−4.6256	−2.7196	−3.3883	−3.3883	−4.1721	−4.1721	2.9094	−6.7344	−6.7344
	0.0	0.0	−8.6422	8.6422	−10.8873	10.8873	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−8.6422	8.6422	10.8874	−10.8873	0.0	0.0	0.0
$\zeta = 0.2$	4.3935	7.5148	−3.4949	−3.4949	16.6933	16.6932	9.7555	4.9914	4.9914
	0.0	0.0	1.2166	−1.2167	3.1257	−3.1257	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	1.2167	−1.2166	−3.1257	3.1257	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−2.4333	2.4333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−6.8585	−6.8585	0.8213	0.8213	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−6.8585	−6.8585	0.8213	0.8213	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−8.4710	8.4710	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.4925	0.7128	1.2307	1.2307	2.0786	2.0786	−0.7630	7.2206	−2.4289
	2.4925	0.7128	1.2307	1.2307	2.0786	2.0786	−0.7630	−2.4289	7.2206
	−4.9851	−1.4256	−2.4615	−2.4615	−4.1572	−4.1572	1.5258	−4.7917	−4.7917
	0.0	0.0	−6.3118	6.3118	−11.1288	11.1288	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−6.3118	6.3118	11.1288	−11.1288	0.0	0.0	0.0
	2.4660	8.8411	−2.5301	−2.5301	16.5063	16.5064	13.0712	3.5685	3.5685
$\zeta = 0.3$	0.0	0.0	1.6747	−1.6747	3.2985	−3.2985	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	1.6747	−1.6747	−3.2985	3.2985	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.3494	3.3494	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.3365	−9.3365	0.8085	0.8085	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.3365	−9.3365	0.8085	0.8085	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−12.3359	12.3359	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.6276	0.1959	0.6470	0.6470	2.0726	2.0726	−0.2098	4.0127	−1.5354
	2.6276	0.1959	0.6470	0.6470	2.0726	2.0726	−0.2098	−1.5354	4.0127
	−5.2552	−0.3919	−1.2940	−1.2940	−4.1452	−4.1452	0.4196	−2.4773	−2.4773
	0.0	0.0	−3.3324	3.3324	−11.3261	11.3261	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.3324	3.3324	11.3261	−11.3261	0.0	0.0	0.0
	0.7176	10.0942	−1.3263	−1.3263	16.3557	16.3558	15.9244	1.8520	1.8520
$\zeta = 0.4$	0.0	0.0	1.9689	−1.9689	2.1339	−2.1339	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	1.9689	−1.9689	−2.1339	2.1339	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−3.9378	3.9378	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.8799	−10.8799	0.4934	0.4934	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−10.8799	−10.8799	0.4934	0.4934	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−15.2119	15.2119	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.6767	0.0	0.0	0.0	2.0703	2.0703	0.0	0.0	0.0
	2.6768	0.0	0.0	0.0	2.0703	2.0703	0.0	0.0	0.0
	−5.3536	0.0	0.0	0.0	−4.1406	−4.1406	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	−11.4019	11.4019	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	11.4019	−11.4019	0.0	0.0	0.0
	0.0	10.6204	0.0	0.0	16.2983	16.2984	17.0595	0.0	0.0
$\zeta = 0.5$	0.0	0.0	2.0703	−2.0703	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	2.0703	−2.0703	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−4.1406	4.1406	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−11.4019	−11.4019	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−11.4019	−11.4019	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−16.2983	16.2984	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau VII,B3

Coefficients coulombiens de Cu_2O dans la direction $[\zeta,\zeta,\zeta]$

0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	−4.3338	8.6677	−4.3338
0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	−4.3338	[illegible]	8.6677
0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	8.6677	−4.3338	4.3338
4.1888	[illegible]	−6.4316	14.8092	−6.4316	14.8092	4.1888	4.1888	4.1888
4.1888	[illegible]	−6.4316	[illegible]	14.8092	−6.4316	4.1888	4.1888	4.1888
4.1888	4.1888	−6.4316	−6.4316	14.8092	14.8092	4.1888	4.1888	4.1888
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	[illegible]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	[illegible]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	[illegible]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	[illegible]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

0.0	0.0	0.0	−0.0962	0.1923	−0.0962	−4.0519	8.1037	−4.0519
0.0	0.0	0.0	−0.0962	−0.0962	0.1923	−4.0519	−4.0519	8.1037
0.0	0.0	0.0	0.1923	−0.0962	−0.0962	8.1037	−4.0519	−4.0519
3.7062	4.4717	−5.4974	14.6047	−6.6481	14.6047	3.8510	5.1254	3.8510
3.7062	4.4717	−5.4974	14.6047	14.6047	−6.6481	3.8510	3.8510	5.1254
3.7062	4.4717	−5.4974	−6.6481	14.6047	14.6047	5.1254	3.8510	3.8510
0.0	0.0	0.0	−1.1993	2.3985	−1.1993	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	−1.1993	−1.1993	2.3985	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	2.3985	−1.1993	−1.1993	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−5.6747	−1.6170	2.7117	−1.6170	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−5.6747	−1.6170	−1.6170	2.7117	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−5.6747	2.7117	−1.6170	−1.6170	0.0	0.0	0.0

0.0	0.0	0.0	−0.3274	0.6574	−0.3274	−3.1893	6.3785	−3.1893
0.0	0.0	0.0	−0.3274	−0.3274	0.6547	−3.1893	−3.1893	6.3785
0.0	0.0	0.0	0.6547	−0.3274	−0.3274	6.3785	−3.1893	−3.1893
2.4992	4.9335	−2.8428	14.0036	−7.2773	14.0036	2.9083	7.6407	2.9083
2.4992	4.9335	−2.8428	14.0036	14.0036	−7.2773	2.9083	2.9083	7.6407
2.4992	4.9335	−2.8428	−7.2773	14.0036	14.0036	7.6407	2.9083	2.9083
0.0	0.0	0.0	−1.8439	3.6879	−1.8439	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	−1.8439	−1.8439	3.6879	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	3.6879	−1.8439	−1.8439	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−10.3056	−3.4350	5.4841	−3.4350	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−10.3057	−3.4350	−3.4350	5.4841	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−10.3056	5.4841	−3.4350	−3.4350	0.0	0.0	0.0

0.0	0.0	0.0	−0.5315	1.0630	−0.5315	−1.8577	3.7154	−1.8577
0.0	0.0	0.0	−0.5315	−0.5315	1.0630	−1.8577	−1.8577	3.7154
0.0	0.0	0.0	1.0630	−0.5315	−0.5315	3.7154	−1.8577	−1.8577
1.1701	4.6555	1.1062	13.0244	−8.2281	13.0243	1.6178	10.8416	1.6178
1.1701	4.6555	1.1062	13.0243	13.0243	−8.2281	1.6178	1.6178	10.8416
1.1701	4.6555	1.1062	−8.2281	13.0243	13.0243	10.8416	1.6178	1.6178
0.0	0.0	0.0	−1.6570	3.3139	−1.6570	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	−1.6570	−1.6570	3.3139	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	3.3139	−1.6570	−1.6570	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−12.8402	5.5354	7.9812	−5.5354	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−12.8402	7.9812	−5.5354	5.5354	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	−12.8402	7.9812	−5.5354	5.5354	0.0	0.0	0.0

Tableau VII,B3

(suite)

	0.0	0.0	0.0	−0.4826	0.9652	−0.4826	−0.5533	1.1066	−0.5533
	0.0	0.0	0.0	−0.4826	−0.4826	0.9652	−0.5533	−0.5533	1.1066
	0.0	0.0	0.0	0.9652	−0.4826	−0.4826	1.1066	−0.5533	−0.5533
	0.2829	2.9229	5.6684	11.6611	−9.2564	11.6611	0.4661	13.4624	0.4661
	0.2829	2.9229	5.6684	11.6611	11.6611	−9.2564	0.4661	0.4661	13.4624
	0.2829	2.9229	5.6684	−9.2564	11.6611	11.6611	13.4624	0.4661	0.4661
0.4	0.0	0.0	0.0	−0.8561	1.7121	−0.8561	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	−0.8561	−0.8561	1.7121	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	1.7121	−0.8561	−0.8561	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−12.6220	−7.7825	9.5649	−7.7825	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−12.6220	−7.7825	−7.7825	9.5649	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−12.6220	9.5649	−7.7825	−7.7825	0.0	0.0	0.0

	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	9.8953	9.8953	−9.8953	9.8953	0.0	14.4605	0.0
	0.0	0.0	9.8953	9.8953	9.8953	−9.8953	0.0	0.0	14.4605
	0.0	0.0	9.8953	−9.8953	9.8953	9.8953	14.4605	0.0	0.0
0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.8953	−9.8953	9.8953	−9.8953	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.8953	−9.8953	−9.8953	9.8953	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	−9.8953	9.8953	−9.8953	−9.8953	0.0	0.0	0.0

Les coefficients $A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk')$ sont tabulés de la manière suivante :

Les six premières lignes représentent les composantes xx, yy,zz,yz,zx et xy des parties réelles ;

Les six lignes suivantes représentent les parties imaginaires correspondantes ;

Les colonnes 1 à 9 correspondent aux valeurs kk' = kk, 12,13,14,15,16,34,35,36 respectivement.

III. CALCUL DES COURBES DE DISPERSION

La détermination des paramètres du modèle des ions rigides et le calcul des coefficients coulombiens permettent la construction numérique de la matrice dynamique en tout point de l'espace réciproque. Il est alors possible de rechercher les valeurs propres et les vecteurs propres de cette matrice.
La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres se fait numériquement par la méthode de Jacobi[41] adaptée pour le cas de matrices hermitiques. Les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur IBM 360-65 du centre de calcul du groupe de laboratoires de Strasbourg-Cronenbourg.

Nous illustrons les résultats obtenus par les courbes dans les trois directions principales de l'espace réciproque : $[\zeta,0,0]$, $[\zeta,\zeta,0]$ et $[\zeta,\zeta,\zeta]$ sur la figure (VII,4).

Les petites barres horizontales au point Γ indiquent les mesures alors que les barres discontinues indiquent les mesures indirectes ou de diffusion Raman.

Nous remarquons que notre modèle prévoit une fréquence Raman active de 549 cm^{-1} ($16{,}48.10^{12}$ s^{-1}). Si l'on se souvient que le mode Γ'_{25} associé est dû aux mouvements des ions O^{--} pour lesquels nous avons négligé la constante de force centrale, on doit en conclure que la valeur " vraie " de cette fréquence doit être supérieure. Afin de connaître le domaine de variation de celle-ci, nous avons effectué le calcul pour des valeurs de γ comprises entre zéro et 6.10^4 dyn/cm, tout en conservant les autres paramètres qui ne dépendent pas de la fréquence Raman. La figure (VII,5) montre le résultat obtenu. Il est impossible pour le moment, d'identifier avec certitude cette fréquence ; des expériences plus précises devraient être faites pour déter-

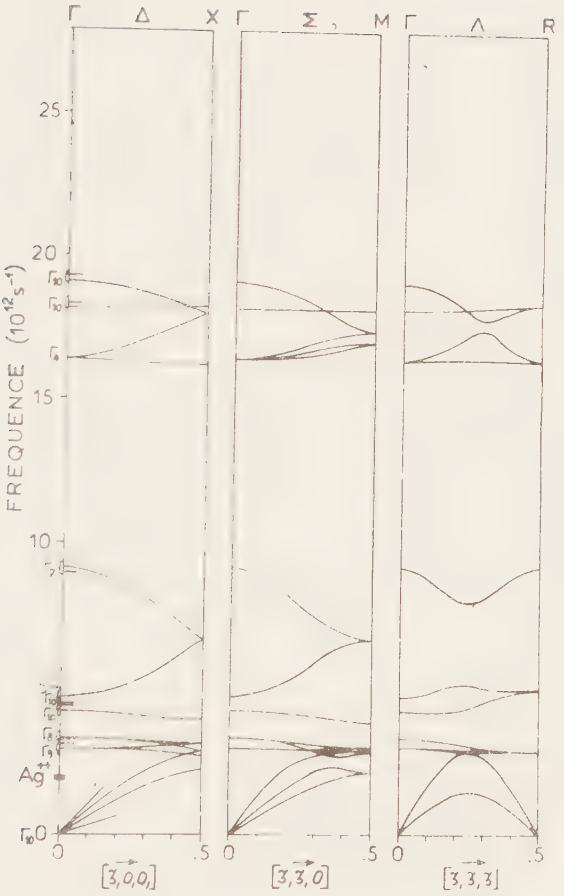


Figure VII.4a

Courbes de dispersion de Cu_2O obtenues à l'aide du modèle des ions rigides. Les barres horizontales indiquent les valeurs mesurées.

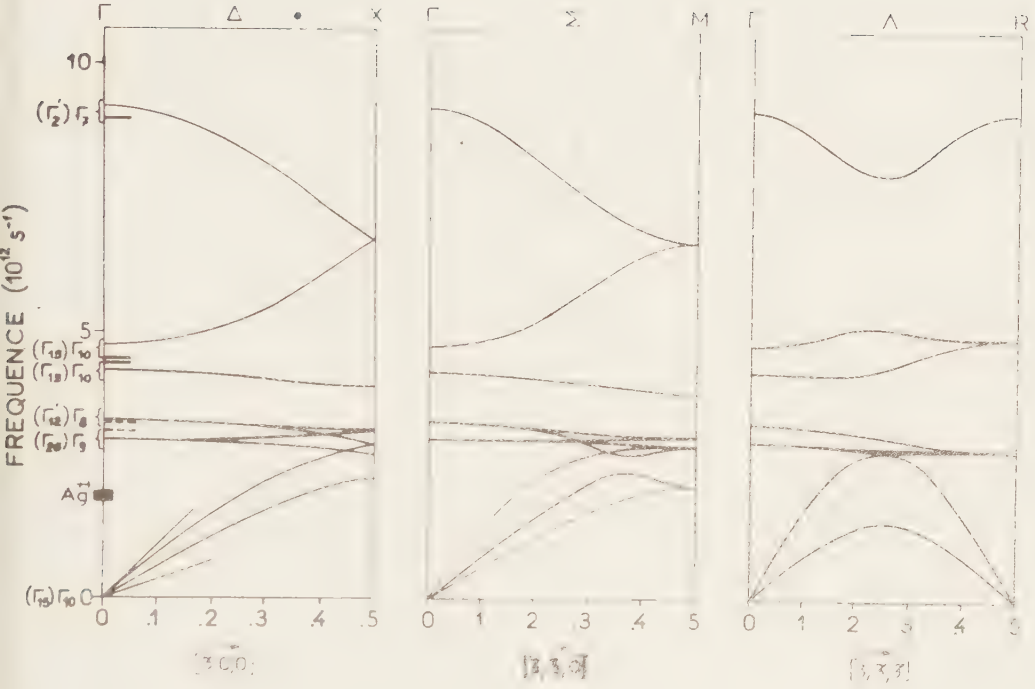


Figure VII.4b

Partie inférieure des courbes de dispersion de Cu_2O (ions rigides). Les barres horizontales indiquent les valeurs mesurées

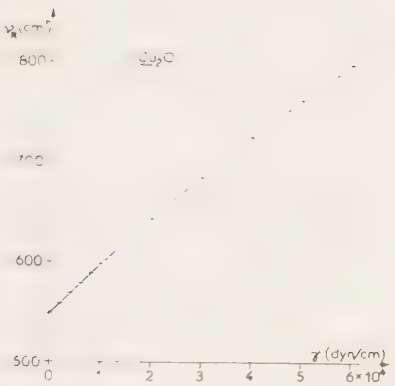


Figure VII.5

Variation de la position de la fréquence de diffusion Raman en fonction de la constante de force γ entre oxygènes seconds voisins

miner la polarisation des raies observées.

Les éléments de la matrice dynamique étant déterminés en tout point de l'espace réciproque, nous avons calculé la densité des modes de vibrations g(ν) d'après la méthode d'échantillonnage ; elle est représentée sur la figure (VII,6). Le nombre total de fréquences considérées est 166 680.

Les flèches verticales indiquent les positions des fréquences mesurées ; elles mettent ainsi en évidence la corrélation entre ces dernières et la densité des modes.

IV. CONCLUSIONS

Nos calculs suggèrent un certain nombre de remarques, notamment en ce qui concerne les valeurs et la symétrie des modes de vibration au centre de la zone de Brillouin.

Dans une récente publication, Stekhanov[24] attribue les phonons à 105 cm^{-1} ($3{,}15.10^{12}$ s^{-1}) et 110 cm^{-1} ($3{,}3.10^{12}$ s^{-1}) au même mode normal de symétrie Γ'_{12} dont la dégénérescence serait levée par la présence d'impuretés ou de tensions dans le cristal.

Nous pensons qu'il est beaucoup plus probable que ces phonons correspondent aux deux modes normaux de symétrie Γ_{25} et Γ'_{12} respectivement ; en effet, la comparaison de ces valeurs à celles obtenues par Reydellet[25] (100 et 110 cm^{-1}) et aux valeurs que nous avons calculées (98,6 et 110 cm^{-1}) montre que notre identification semble la plus réaliste. Les erreurs expérimentales et la précision du calcul ne sont nullement en contradiction avec cette identification, renforcée par le fait que les tensions internes, ainsi que les impuretés, activeraient aussi bien le mode Γ_{25} que pratiquement tous les autres, observés par Reydellet[25], malgré les règles de sélection de la théorie des groupes. D'autre part, il n'y aurait pas de raison pour que les autres modes dégénérés ne voient leur dégénérescence levée par ces perturbations, ce qui n'est pas le cas apparemment.

Le modèle des ions rigides prévoit une fréquence Raman à 549 cm^{-1} ($16{,}48.10^{12}$ s^{-1}) ; l'étude de la variation de sa position en fonction de la constante de force centrale entre ions O^{--} seconds voisins, montre qu'elle est comprise entre 549 cm^{-1} ($16{,}48.10^{12}$ s^{-1}) et 800 cm^{-1} ($24{,}00.10^{12}$ s^{-1}). La valeur 197 cm^{-1} ($5{,}91.10^{12}$ s^{-1}) donnée par Stekhanov[24] ne se situe pas

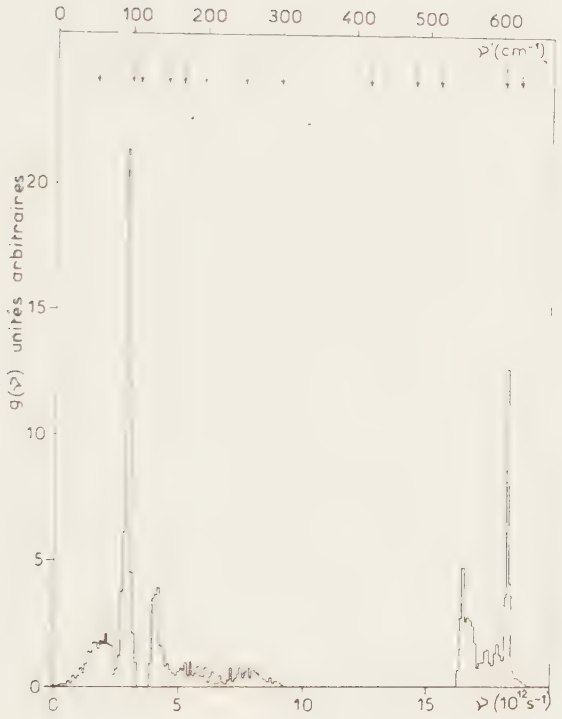


Figure VII.6

Histogramme de la fonction de distribution des fréquences de vibration de Cu_2O (modèle des ions rigides)

dans ce domaine. La valeur de 220 cm^{-1} ($6,6.10^{12}$ s^{-1}) observée par Balkanski[49] correspondrait plutôt à un processus à deux phonons au centre de la zone de Brillouin, de symétrie Γ'_{12} (voir chapitre VI, paragraphe V) ; d'autres mécanismes à deux phonons à un point critique différent ne sont pas exclus.

Il est aussi à noter, que certaines mesures que nous avons effectuées avec Mr. W. Prettl, sur des échantillons de cuprite dopée à l'argent, montrent une absorption infrarouge à 60 cm^{-1} ($1,8.10^{12}$ s^{-1}) ; cette même valeur a été observée par Reydellet[25] sur des échantillons contenant des concentrations naturelles mais inconnues d'argent. Les courbes de dispersion et la densité des modes calculés, suggèrent une corrélation entre cette absorption et le maximum secondaire, dans la densité des modes qui apparait aux bords de la zone de Brillouin pour des phonons transverses acoustiques.

En conclusion, le faible degré d'ionicité de la cuprite nous a permis l'élaboration du modèle des ions rigides pour l'étude de la dynamique du réseau de ce composé. L'accord entre la théorie et l'expérience est bon, malgré l'ambiguité de la définition de la fréquence de diffusion Raman.

Le " shell model " donnerait certainement des valeurs plus précises mais son élaboration est beaucoup plus ardue ; en outre il exigerait des calculs extrêmement longs, dont l'utilité n'est pas incontestable dans le stade actuel de nos connaissances expérimentales des courbes de dispersion de phonons de la cuprite.

V. CALCUL DES COURBES DE DISPERSION DE L'ARGENTITE (Ag_2O)

L'argentite (Ag_2O) est le seul oxyde, avec la cuprite, à appartenir au groupe spatial O_h^4 = Pn3m. Sa structure cristalline est identique à celle de la cuprite. Le paramètre de la maille est a = $4,72.10^{-8}$ cm.

La forme de la matrice dynamique pour l'argentite est donc identique à celle de la cuprite, déterminée dans le chapitre précédent.

L'étude optique dans l'infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}) d'Ag_2O a été effectuée par Gross et Kreingold[92], confirmée et complétée par McDewitt et Baun[93]. Ces auteurs ont observé, à

température ordinaire, une bande large de rayons restants à 540 cm^{-1} ($16,2.10^{12}$ s^{-1}). Si on compare ce résultat à ceux obtenus sur Cu_2O dans les mêmes conditions et dans le même domaine spectral[19, 26], on peut sans ambiguité l'assigner au mode optique transverse ν_{TO1} (Γ_{15}).

Dans le domaine des basses fréquences, McDewitt et Davidson[94] ont observé une bande d'absorption intense à 85 cm^{-1} ($2,55.10^{12}$ s^{-1}) qui se déplace à 87,4 cm^{-1} ($2,62.10^{12}$ s^{-1}) lorsqu'on passe de la température ambiante à 100°K. Elle est l'analogue de la bande à 146 cm^{-1} observée sur Cu_2O ν_{TO2} (Γ_{15}).

La charge effective de l'argent dans Ag_2O peut être déduite des études de Suchet et Bailly[95] qui donnent une valeur Z = - 0,26 ($Z = e^*$/charge de l'électron). Nous avons donc utilisé cette valeur car le nombre de données expérimentales concernant Ag_2O ne nous permettait pas de l'ajuster autrement.

La connaissance des deux fréquences transverses optiques correspondant aux vibrations fondamentales du réseau de Ag_2O nous a permis de déterminer seulement deux paramètres d'interaction à courte portée α et β. Le paramètre γ d'interaction entre oxygènes seconds voisins a donc été supposé nul. La détermination de ces paramètres a été effectuée de la même manière que pour la cuprite (Cu_2O , voir chapitre VI, paragraphe IV). Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{array}{l}\alpha = 6,0 \\ \beta = 5,25\end{array}\right\} 10^4 \text{ dyn/cm}$$

Les courbes de dispersion d'Ag_2O ont été calculées avec ces valeurs. La figure (VII,7) les représente dans les trois directions principales de haute symétrie de l'espace réciproque $[\zeta 00]$, $[\zeta\zeta 0]$ et $[\zeta\zeta\zeta]$. La figure (VII,8) montre l'histogramme $g(\nu)$ de la fonction de distribution des fréquences obtenue par la méthode de l'échantillonnage pour 285 points répartis uniformément dans le 48-ième de la zone de Brillouin et conduisant à un total de 166 680 fréquences.

Le tableau (VII,C) résume les symétries et les valeurs des fréquences calculées au centre de la zone de Brillouin. Nous remarquons que la fréquence calculée ν'^{c} (Γ'_{12}) = 61,2 cm^{-1} ($1,84.10^{12}$ s^{-1}) est en bon accord avec la valeur déduite à partir

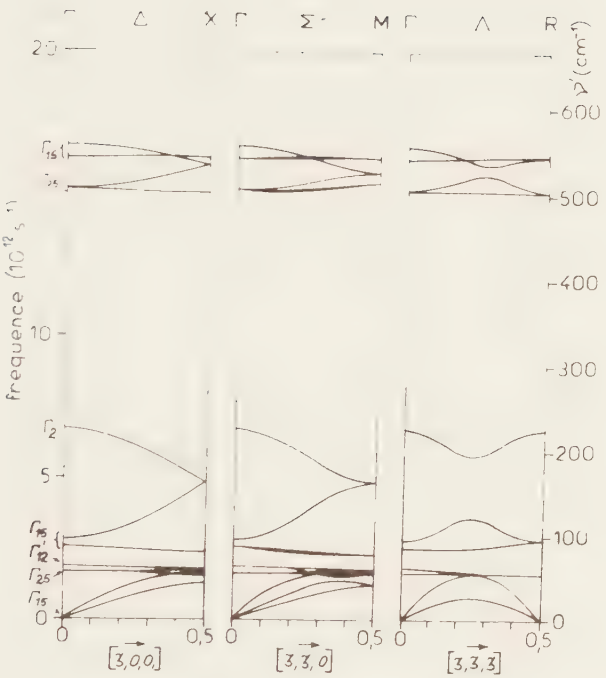


Figure VII.7

Courbes de dispersion d'Ag_2O obtenues à l'aide du modèle des ions rigides

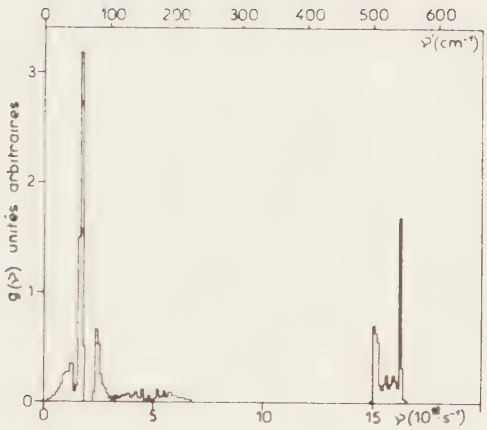


Figure VII.8

Histogramme de la fonction de distribution des fréquences de vibration d'Ag_2O (ions rigides)

MODE	$A_{\Gamma_{15}}$	Γ_{25}	Γ'_{25}	Γ'_{12}	Γ'_{2}	$01_{\Gamma_{15}} + 02_{\Gamma_{15}}$					
						TRANSVERSES				LONGITUDINALES	
						exp.	calc.	exp.	calc.	calc.	
ν (10^{12} s^{-1})	0	1,68	15,12	1,84 calc. 1,89 exp.	6,73	<u>16,20</u>	16,27	<u>2,55</u>	2,58	16,69	2,83
ν' (cm^{-1})	0	56,1	504	61,2 calc. 63 exp.	224,2	<u>540</u>	542,5	<u>85</u>	85,9	556,5	94,2
λ (um)	∞	178	19,8	163,4 calc. 158,78 exp.	44,6	<u>18,5</u>	18,4	<u>117,6</u>	116,4	17,9	106,1
Multiplicité	3	3	3	2	1	2				1	
Activité			Raman			INFRAROUGE					

Tableau (VII,C)

Symétries et valeurs des fréquences calculées pour Ag_2O au centre de la zone de Brillouin. Les fréquences soulignées sont celles qui ont servi à ajuster le modèle

de la détermination du bord d'absorption et du spectre excitonique mesuré par Kreingold[92] , $\nu'^{ex}(\Gamma'_{12}) = 63\ cm^{-1}$ $(1,89.10^{12}\ s^{-1})$.

A partir de ce modèle, nous avons calculé les trois constantes élastiques indépendantes d'Ag_2O, elles constituent une première évaluation mais aucune mesure de ces quantités n'étant connue, il nous est impossible d'établir une comparaison. Nous avons trouvé :

$$\left.\begin{aligned} C_{11} &= 0,31 \\ C_{12} &= 0,199 \\ C_{44} &= 0,099 \end{aligned}\right\} \ 10^{12}\ dyn/cm^2$$

on notera qu'elles satisfont la relation de Born[1].

Le faible degré d'ionicité ainsi que le bon accord obtenu entre la valeur calculée et mesurée de la fréquence $\nu(\Gamma'_{12})$, nous permettent de penser que les courbes de dispersion que nous avons calculées représentent une bonne approche des courbes réelles.

L'adaptation d'un modèle plus complet nécessiterait un plus grand nombre de données expérimentales.

On peut cependant remarquer que par rapport au cas de Cu_2O, la variation du paramètre du réseau, de la charge effective et des masses, ne suffit pas pour traduire les différences entre les deux corps. Les constantes de forces interatomiques sont plus faibles pour Ag_2O ; ceci est peut être dû en partie à la plus forte polarisabilité de l'ion Ag^+. Comme notre modèle n'en tient pas compte, il est probable que son effet se traduise sur les constantes α et β.

CHAPITRE VIII

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DU RESEAU DES PHASES DESORDONNEES α ET β DE Cu-Zn

I. INTRODUCTION

Dans le cas des métaux et des alliages métalliques, la méthode la plus sure de détermination des courbes de dispersion est la diffusion inélastique cohérente de neutrons thermiques[45à49].

Lorsque les résultats sont interprétés à l'aide de constantes de forces à courte portée, il est très souvent nécessaire de considérer des interactions s'étendant jusqu'à plusieurs cellules élémentaires. Ceci est surprenant vis à vis de l'hypothèse, généralement admise, selon laquelle les interactions coulombiennes entre les ions dans le métal sont très limitées par effet d'écran dû aux électrons de conduction. Il faut cependant noter que dans un métal, le pouvoir d'écran des électrons libres subit un changement abrupt impliquant une divergence logarithmique du gradient de $\omega_j(\vec{y})$. Ceci se produit lorsque :

$$|\vec{K} + \vec{y}| = 2y_F \qquad \text{(VIII.1.1)}$$

où $\vec{y}_F$ est le rayon de la sphère de Fermi, $\vec{y}$ le vecteur d'onde et $\vec{K}$ un vecteur de l'espace réciproque. Ces anomalies sont connues sous le nom d'" anomalies de Kohn "[50].

Plusieurs auteurs se sont penchés sur le calcul des courbes de dispersion des métaux à partir des premiers principes. Bardeen[51] et Pines[52] ont traité la question de l'effet d'écran dû aux électrons libres, Harisson[53] a discuté la méthode du pseudopotentiel alors que l'étude qui se rapproche peut être le plus des premiers principes est due à Krebs[54,55].

Nous n'allons pas considérer les fondements de toutes ces théories. Nous nous limiterons au seul cas du modèle de forces

de Born-v.Karman[1]. Cette méthode est considérée, pour le moins, comme un très bon moyen d'interpolation pour le calcul des courbes de dispersion et des densités des modes dans les métaux et alliages.

II. LES PHONONS DANS L'ESPACE RECIPROQUE

a) Forme des matrices dynamiques

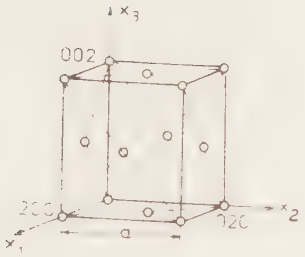
Nous avons déjà vu comment on détermine la matrice dynamique (à courte portée). Dans le présent paragraphe, nous donnons les résultats pour les cristaux cubiques centrés et faces centrées[1,46,47,5] . La figure (VIII,1) montre les cellules élémentaires de ces cristaux.

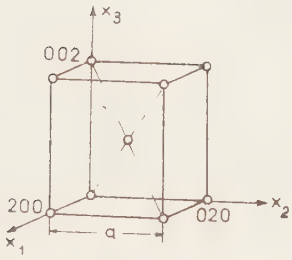
Considérons un point p du réseau de coordonnées $\frac{a}{2}(h_1,h_2,h_3)$ où h_1,h_2,h_3 sont des entiers positifs avec $h_1 \geq h_2 \geq h_3$. La constante de force interatomique ϕ^p_{ij} est définie comme la force s'exerçant sur l'atome à l'origine dans la direction i lorsque le p-ième atome effectue un déplacement unité dans la direction j. La matrice de couplage R^p est symétrique ; en général, elle s'écrit :

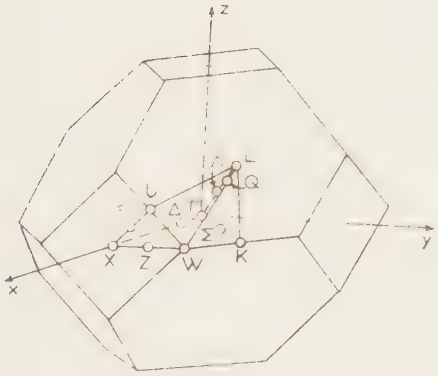
$$R^p = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_3 & \beta_2 \\ \beta_3 & \alpha_2 & \beta_1 \\ \beta_2 & \beta_1 & \alpha_3 \end{pmatrix} \qquad \text{(VIII.2.1)}$$

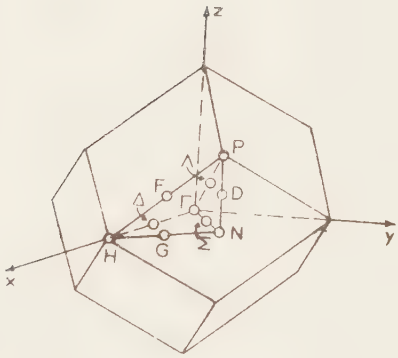
Le point p est l'un des points d'un ensemble défini par la symétrie du réseau. Les matrices des forces pour les autres points de cet ensemble sont des réarrangements (au signe près) de cette matrice. Nous désignons cet ensemble par s = 1,2, 3 etc... correspondant respectivement aux premiers, seconds, troisièmes voisins, etc... Ainsi les indices h_i et les constantes α_i,β_i pour les différents ensembles sont distingués par des indices supérieurs s. Le tableau (VIII,A) montre quelques ensembles pour les deux structures considérées.

La matrice dynamique est alors construite de la même manière que celle de la structure cuprite (voir chapitre VI, paragraphe II et III). On trouve les résultats suivants :









Faces centrées

centré

Figure VIII.1

Cellules élémentaires de structures centrées et à faces centrées ainsi que les zones de Brillouin

	Faces centrées			Centrés		
s	h_1	h_2	h_3	n	h_1	h_2	h_3	n
1	1	1	0	12	1	1	1	8
2	2	0	0	6	2	0	0	6
3	2	1	1	24	2	2	0	12
4	2	2	0	12	3	1	1	24
5	3	1	0	24	2	2	2	8
6	2	2	2	8	4	0	0	6
7	3	2	1	48	3	3	1	24
8	4	0	0	6	4	2	0	24
9	3	3	0	12	4	2	2	24
10	4	1	1	24	3	3	3	8
11	4	2	0	24	5	1	1	24
12	3	3	2	24	4	4	0	12

Tableau VIII,A

Liste des voisins pour des atomes de cristaux cubiques centrés et faces centrées ; s indique le degré de voisinage, h_i, i = 1, 2, 3 le type d'indices et n le nombre de voisins de même espèce

$$R_{ii}(\vec{y}) = \frac{8}{M} \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \alpha_j^s \left\{2 - C_{j,i}^s \left[C_{j+1,i+1}^s \; C_{j+2,i+2}^s + C_{j+2,i+1}^s \; C_{j+1,i+2}^s \right] \right\}$$

$$R_{i,i+1}(\vec{y}) = \frac{8}{M} \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \beta_j^s \left\{ C_{j,i+2} \left[S_{j+1,i}^s \; S_{j+2,i+1}^s + S_{j+2,i}^s \; S_{j+1,i+2}^s \right] \right\}$$

(VIII.2.2)

Dans ces relations : $C_{j,i}^s = \cos(\pi a_j^s y_i)$ et $S_{j,i}^s = \sin(\pi a_j^s y_i)$ ($i = 1,2,3$ correspond aux axes x,y,z respectivement) ; les quantités $i+k$ avec $k \leqslant 2$ sont définies modulo 3 ; la définition des indices j est la même que celle de i ; y_1, y_2, y_3 sont les composantes cartésiennes du vecteur d'onde $\vec{y}$.

Les premiers termes des équations (VIII,2,2) pour les cristaux cubiques considérés sont donnés dans le tableau (VIII,B).

b) Les phonons dans des plans de symétrie

Nous considérons deux cas, particulièrement intéressants ; les plans de symétrie $y_3 = 0$ et $y_1 = y_2$.

$y_3 = 0$

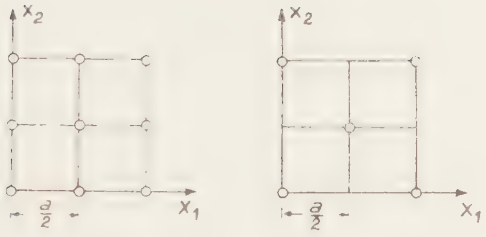
Considérons un mode normal dont le vecteur d'onde se trouve dans le plan $y_3 = 0$. La matrice dynamique devient :

$$\underset{\sim}{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & 0 \\ R_{12} & R_{22} & 0 \\ 0 & 0 & R_{33} \end{pmatrix} \qquad \text{(VIII.2.3)}$$

Il est clair que l'un des vecteurs propres est dirigé suivant la direction [001] et les deux autres sont dans le plan perpendiculaire à cet axe.

Le mouvement pour un tel mode correspond aux vibrations d'ensemble de lignes d'atomes parallèles à la direction [001] ; on peut donc considérer le mouvement comme celui d'un réseau à deux dimensions, chaque point du réseau représentant une ligne de N_1 atomes du réseau tridimensionnel, fig. (VIII,2).

On peut définir des constantes de forces " interlignes " χ_{ij}^p de sorte que $N_1 \chi_{ij}^p$ soit la force agissant sur le point à l'origine dans la direction i, quand le point p se dé-



Faces centrées centré

Figure VIII.2

Réseau bidimensionnel correspondant aux phonons pour lesquels $y_2 = 0$

Tableau VIII,B

Expressions des éléments de la matrice dynamique pour des métaux cubiques centrés et faces centrées

Cubiques faces centrées

$$M.R_{11} = 4\alpha_1^{110}\left\{2-\cos\theta_1(\cos\theta_2+\cos\theta_3)\right\} + 4\alpha_3^{110}(1-\cos\theta_2\cos\theta_3)$$
$$+ 2\alpha_1^{200}(1-\cos2\theta_1) + 2\alpha_2^{200}\left\{2-(\cos2\theta_2+\cos2\theta_3)\right\}$$
$$+ 8\alpha_1^{211}(1-\cos2\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)$$
$$+ 8\alpha_2^{211}\left\{2-\cos\theta_1(\cos2\theta_2\cos\theta_3+\cos\theta_2\cos2\theta_3)\right\}$$
$$+ 4\alpha_1^{220}\left\{2-\cos2\theta_1(\cos2\theta_2+\cos2\theta_3)\right\}$$
$$+ 2\alpha_3^{220}(2-\cos2\theta_2\cos2\theta_3)$$
$$+ \ldots\ldots$$

$$M.R_{12} = 4\beta_3^{110}\sin\theta_1\sin\theta_2$$
$$+ 8\beta_1^{211}\cos2\theta_3\sin\theta_1\sin\theta_2 + 8\beta_2^{211}\cos\theta_3(\sin\theta_1\sin2\theta_2+\sin2\theta_1\sin\theta_2)$$
$$+ 4\beta_3^{220}\sin2\theta_1\sin2\theta_2$$
$$+ \ldots\ldots$$

Cubiques centrés

$$M.R_{11} = 2\alpha_1^{111}(1-\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)$$
$$+ 2\alpha_1^{200}(1-\cos2\theta_1) + 2\alpha_2^{200}\left\{2-(\cos2\theta_2+\cos2\theta_3)\right\}$$
$$+ 4\alpha_1^{220}\left\{2-\cos2\theta_1(\cos2\theta_2+\cos2\theta_3)\right\} + 2\alpha_3^{220}(2-\cos2\theta_2\cos2\theta_3)$$
$$+ 8\alpha_1^{311}(1-\cos3\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)$$
$$+ 8\alpha_2^{311}\left\{2-\cos\theta_1(\cos3\theta_2\cos\theta_3+\cos\theta_2\cos3\theta_3)\right\}$$
$$+ \ldots\ldots$$

$$M.R_{12} = 8\beta_1^{111}\cos\theta_3\sin\theta_1\sin\theta_2 + 4\beta_3^{220}\sin2\theta_1\sin2\theta_2$$
$$+ 8\beta_1^{311}\cos3\theta_3\sin\theta_1\sin\theta_2 + 8\beta_1^{311}\cos\theta_3(\sin\theta_1\sin3\theta_2+\sin3\theta_1\sin\theta_2)$$
$$+ \ldots\ldots$$

$\theta_1 = \pi a y_1$, $\theta_2 = \pi a y_2$, $\theta_3 = \pi a y_3$

R_{22} est obtenu à partir de R_{11} en remplaçant θ_1 par θ_2, θ_2 par θ_3 et θ_3 par θ_1. R_{23} est obtenu à partir de R_{12} de la même manière, etc ...

place d'une longueur unité dans la direction j ; p est maintenant un point du réseau bidimensionnel. Seules quatre constantes χ sont nécessaires :

$$\chi_{11}=\mu_1 \; ; \; \chi_{22}=\mu_2 \; ; \; \chi_{33}=\mu_3 \text{ et } \chi_{12}=\nu$$

Les relations entre les constantes de forces " inter-lignes " et les constantes de forces atomiques ϕ sont les suivantes :

$$\chi_{ij}^{uv} = \sum_{w} \phi_{ij}^{uvw} \qquad \text{(VIII.2.4)}$$

les indices u,v,w peuvent prendre toutes les valeurs entières permises par la symétrie du réseau. La relation (VIII,2,4) peut être écrite sous forme plus explicite de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mu_1^{uv} &= \sum_{s} m^s \alpha_i^s \\ \mu_2^{uv} &= \sum_{s} m^s \alpha_j^s \\ \mu_3^{uv} &= \sum_{s} m^s \alpha_k^s \\ \nu^{uv} &= \sum_{s} m^s \beta_k^s \end{aligned} \qquad \text{(VIII.2.5)}$$

où m^s est nul sauf si deux des entiers h_1^s, h_2^s, h_3^s de l'ensemble s sont égaux à u et v. Supposons que $h_i^s = u$ et $h_j^s = v$, $|w| = h_k^s$. Puisque $h_1^s \geqslant h_2^s \geqslant h_3^s$, les indices i, j, k sont les entiers 1, 2, 3 dans un ordre déterminé par les amplitudes relatives de u, v, w. Lorsque $h_k^s = 0$, seulement un point de l'ensemble s contribue à la force " inter-lignes " et $m^s = 1$; si $h_k^s \neq 0$, deux points contribuent et $m^s = 2$. Le tableau (VIII,C) exprime les relations (VIII,2,5) en détail.

$y_1 = y_2$

Pour des modes dont le vecteur d'onde se situe dans un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe $[1\bar{1}0]$ la situation

	110			111		200		211				220			310			
	α_1	α_3	ε_3	α_1	ε_1	α_1	α_2	ι_1	ι_2	ε_1	ε_2	ι_1	α_3	ε_3	α_1	ι_2	ι_3	β_3
10 μ_1	2															2		
10 μ_2		2															2	
10 μ_3	2															2		
11 μ_1	1			2					2									
11 μ_3		1						2										
11 ν			1		2					2								
20 μ_1						1						2						
20 μ_2							1						2					
20 μ_3							1					2						
21 μ_1								2										
21 μ_2									2									
21 μ_3									2									
21 ν											2							
22 μ_1												1						
22 μ_3													1					
22 ν														1				
30 μ_1															2			
30 μ_2																2		
30 μ_3															2			
μ_1															1			
μ_2																1		
μ_3																	1	
ν																		1

Tableau VIII,C

Relations entre les constantes de forces " inter-lignes " et interatomiques (lignes parallèles à l'axe 001)

est très semblable. Les lignes d'atomes parallèles à l'axe $[1\bar{1}0]$ se meuvent comme un ensemble. Les réseaux effectifs à deux dimensions sont représentés sur la figure (VIII,3).

Nous faisons un changement de coordonnées x', y', z' en tournant l'ancien système de $\frac{\pi}{4}$ autour de l'axe $[0,0,1]$, de sorte que l'axe x' soit dirigé suivant la direction $[1,1,0]$. Les constantes de forces " inter-lignes " sont définies de manière semblable aux χ : $\psi_{11} = \kappa_1$, $\psi_{22} = \kappa_2$, $\psi_{33} = \kappa_3$ et $\psi_{13} = \lambda$. Les coordonnées d'un point du réseau bidimensionnel peuvent s'écrire sous la forme $x'_1 = \frac{ua}{2\sqrt{2}}$ et $x'_3 = \frac{va}{2}$ (u et v entiers). La somme u + v est paire pour les cristaux à faces centrées et impaire pour les cristaux centrés. On a :

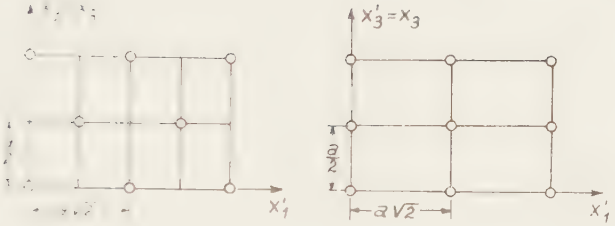
$$\Phi'^{uv}_{ij} = \sum_w \left(\Phi^{w,u-w,v}_{ij}\right)' \qquad \text{(VIII.2.6)}$$

l'entier w prend des valeurs conformes à la symétrie du réseau à trois dimensions. En négligeant les indices supérieures, on a :

$$\begin{aligned}
\Phi'_{11} &= \tfrac{1}{2}(\Phi_{11}+\Phi_{22})+\Phi_{12} \\
\Phi'_{22} &= \tfrac{1}{2}(\Phi_{11}+\Phi_{22})-\Phi_{12} \\
\Phi'_{33} &= \Phi_{33} \\
\Phi'_{13} &= (\Phi_{23}+\Phi_{31})/\sqrt{2}
\end{aligned} \qquad \text{(VIII.2.7)}$$

en éliminant les constantes Φ'_{ij} entre (VIII,2,6) et (VIII,2,7) on trouve :

$$\begin{aligned}
\chi^{uv}_1 &= \sum_s m^s\left[\tfrac{1}{2}(\alpha^s_i+\alpha^s_j)+\beta^s_k\right] \\
\kappa^{uv}_2 &= \sum_s m^s\left[\tfrac{1}{2}(\alpha^s_i+\alpha^s_j)-\beta^s_k\right] \\
\chi^{uv}_3 &= \sum_s m^s\,\alpha^s_k \\
\psi^{uv} &= \sum_s m^s\left[\gamma^s_i+\gamma^s_j\right]/\sqrt{2}
\end{aligned} \qquad \text{(VIII.2.8)}$$



Faces centrées *Centré*

Figure VIII.3

Réseau bidimensionnel correspondant aux phonons pour lesquels $y_1 = y_2$

Dans ces relations, m^s est nul sauf si un des entiers h_1^s, h_2^s, h_3^s est égal à v et si la somme ou la différence des deux autres est égale à u.

Supposons que $v = h_k^s$; alors k est l'un des entiers 1, 2, 3 et i, j sont les deux autres, avec $i > j$. Le signe supérieur (resp. inférieur) est pris lorsque h_i^s et h_j^s s'ajoutent (resp. se retranchent) pour donner u. Si $h_i^s = h_j^s = \frac{1}{2} u$, $m^s = 1$ autrement $m^s = 2$. Notons que si u ou v est nul, $\lambda^{uv} = 0$. Le tableau (VIII,D) donne certaines relations entre ces constantes de forces et les constantes de forces interatomiques.

c) Phonons le long d'axes de symétrie

Si le vecteur d'onde d'un phonon se situe sur l'un des axes de symétrie [100] , [110] ou [111] , on s'aperçoit que la matrice dynamique R est ou peut être rendue diagonale par une rotation des axes. De tels phonons correspondent à des déplacements pour lesquels tous les atomes dans un plan perpendiculaire à l'axe se meuvent ensemble. Le mouvement est alors équivalent à celui d'un réseau à une dimension dans lequel chaque point représente un plan d'atomes du réseau tridimensionnel.

Pour ces phonons, l'un des vecteurs de polarisation est dirigé suivant $\vec{y}$; c'est le cas d'un mode longitudinal. Si $\vec{y}$ est dirigé suivant [100] ou [111] les fréquences des deux modes transverses sont égales et par conséquent, les vecteurs de polarisation sont quelconques dans le plan perpendiculaire à $\vec{y}$. Si $\vec{y}$ est dirigé suivant [110] les fréquences des modes transverses sont différentes et les vecteurs de polarisation sont dirigés suivant $[\bar{1},1,0]$ et [001] .

De la même manière que dans l'alinéa précédent, on peut exprimer les constantes de forces " inter-plans " en fonction des constantes de forces interatomiques. En général, la relation de dispersion s'écrit sous la forme :

$$M\omega^2 = 2 \sum_{o}^{\infty} f_n^{[h_1,h_2,h_3]} [1-\cos(\pi a n y)] \qquad \text{(VIII.2.9)}$$

où $f_n^{[100]} = \pi_n$, $f_n^{[110]} = \rho_n$, $f_n^{[111]} = \sigma_n$ et $f_n^{[y,1,0]} = \tau_n$

Le tableau (VIII,E) résume les relations entre constantes de

Tableau VIII,D

		110			111		200		211				220			310			
		α_1	α_3	β_3	α_1	β_1	α_1	α_2	α_1	α_2	β_1	β_2	α_1	α_3	β_3	α_1	α_2	α_3	β_3
01	κ_1				2	$\bar{2}$													
	κ_2				2														
	κ_3				2	2													
11	κ_1	1	1						1	1		$\bar{2}$							
	κ_2	2								2									
	κ_3	1	1						1	1		2							
	$\lambda/\sqrt{2}$			1							$\bar{1}$	1							
20	κ_1	1		1			1	1								1	1		$\bar{2}$
	κ_2		1					2										2	
	κ_3	1		$\bar{1}$			1	1								1	1		2
21	κ_1				1	1													
	κ_2				1														
	κ_3				1	$\bar{1}$													
	$\lambda/\sqrt{2}$					1													
02	κ_1					1				2	$\bar{2}$								
	κ_2						1		2										
	κ_3									2	2								
31	κ_1								1	1		2				1		1	
	κ_2									2							2		
	κ_3								1	1		$\bar{2}$				1		1	
	$\lambda/\sqrt{2}$										1	1							1
22	κ_1									1	1		1	1					
	κ_2								1				2						
	κ_3									1	$\bar{1}$		1	1					
	$\lambda/\sqrt{2}$											1			1				
40	κ_1												1		1	1	1		2
	κ_2													1				2	
	κ_3												1		$\bar{1}$	1	1		$\bar{2}$

Relations entre les constantes de forces " inter-lignes " et interatomiques (lignes parallèles à l'axe $\bar{1}10$).

Tableau VIII,E

Relations entre les constantes de forces " inter-plans " et interatomiques

xe	n	Poln.	110			111		200		211				220			310			
			α_1	α_3	β_3	α_1	β_1	α_1	α_2	α_1	α_2	β_1	β_2	α_1	α_3	β_3	α_1	α_2	α_3	β_3
	1	ℓ	4			4					8							4		
		t	2	2		4				4	4						2		2	
00	2	ℓ						1		4				4						
π		t							1		4			2	2					
	3	ℓ															4			
		t																2	2	
	1	ℓ	2	2						2	2		$\bar{4}$					2	2	
		t_2	2	2						2	2		4					2	2	
		t_4	4								4						4			
	2	ℓ	1		1	2	2	1	1		2	2		2	2		1	1		$\bar{2}$
10		t_2	1		$\bar{1}$	2	$\bar{2}$	1	1		2	$\bar{2}$		2	2		1	1		2
		t_4		1		2			2	2				4					2	
	3	ℓ								2	2		4				2		2	
		t_2								2	2		$\bar{4}$				2		2	
		t_4									4							4		
	4	ℓ												1		1	1	1		2
		t_2												1		$\bar{1}$	1	1		$\bar{2}$
		t_4													1				2	
	1	ℓ				1	$\bar{2}$													
		t				1	1													
	2	ℓ	2	1	2			1	2	2	4	$\bar{4}$					2	2	2	$\bar{4}$
1		t	2	1	$\bar{1}$			1	2	2	4	2					2	2	2	2
	3	ℓ				1	2													
		t				1	$\bar{1}$													
	4	ℓ								1	2	2	4	2	1	2	2	2	2	4
		t								1	2	$\bar{1}$	$\bar{2}$	2	1	$\bar{1}$	2	2	2	$\bar{2}$
	0	1	4	4						8	8						4	4	8	
		2	8								16						8	8		
	1	1	zéro																	
		2	$\bar{2}$	2						4	$\bar{4}$						$\bar{2}$		2	
0	2	1						1		$\bar{4}$				4						
		2							1		$\bar{4}$			2	2					
	3	1	zéro																	
		2																$\bar{2}$	2	

forces " inter-plans " et interatomiques.

III. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

Afin de déterminer les paramètres du modèle il nous faut les relier à des valeurs mesurées expérimentalement. Pour le cas des métaux et alliages métalliques, deux possibilités se présentent. Ou bien les courbes de dispersion sont connues par diffusion de neutrons ou de rayons X. Dans ce cas, on peut déterminer, par moindres carrés, les constantes de forces " inter-lignes " ou " inter-plans " selon les directions de symétrie considérées. Puis, on résoud le système d'équations qui relient ces forces aux forces interatomiques (voir paragraphe II).
Ou bien, seules les constantes élastiques sont connues expérimentalement. Dans ce cas, nous pourrons déterminer seulement trois constantes interatomiques. Il est alors nécessaire d'exprimer les constantes élastiques en fonction des constantes de forces interatomiques. Ceci est possible grâce à la méthode des ondes longues[1] ; on développe la matrice dynamique $\underset{\sim}{R}$ en fonction des puissances du vecteur d'onde $\vec{y}$ quand celui-ci tend vers zéro. Il ne reste qu'à comparer avec la matrice des ondes élastiques et d'identifier les termes correspondants. Dans le cas qui nous intéresse, on trouve les relations suivantes :

$$ac_{11} = 8 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j (h_j^s)\alpha_j^s$$

$$ac_{44} = 4 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \left[(h_{j+1}^s)^2 + (h_{j+2}^s)^2 \right] \alpha_j^s \qquad \text{(VIII.3.1)}$$

$$a(c_{12}+c_{44}) = 16 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j h_{j+1}^s \, h_{j+2}^s \beta_j^s$$

ces équations sont valables pour les cristaux centrés ; pour ceux à faces centrées il faut diviser les seconds membres par 2. Les premiers termes de ces relations sont donnés dans le tableau (VIII,F).

Pour les alliages Cu-Zn que nous avons considérés, les constantes élastiques sont connues. Elles ont été mesurées

Faces centrées	110			200		211				220			310			
	α_1	α_3	β_3	α_1	α_2	α_1	α_2	β_1	β_2	α_1	α_3	β_3	α_1	α_2	α_3	β_3
ac_{11} =	4			4		16	8			16			36	4		
ac_{44} =	2	2			4	4	20			8	8		2	18	20	
$a(c_{12}+c_{44})$ =			4					8	32			16				24

centrés	111		200		220			311				222		400	
	α_1	β_1	α_1	α_2	α_1	α_3	β_3	α_1	α_2	β_1	β_2	α_1	β_1	α_1	α_2
ac_{11} =	2		2		8			18	2			8		8	
ac_{44} =	2			2	4	4		2	20			8			8
$a(c_{12}+c_{44})$ =		4					8			4	24		16		

Tableau VIII,F

Relations entre les constantes élastiques et les constantes de forces interatomiques pour des cristaux cubiques. P. ex.

$$ac_{11} = 4\alpha_1^{110} + 4\alpha_1^{200} + 16\alpha_1^{211} + \ldots.$$

par Rayne[57] pour la phase α et par Lazarus[58] pour la phase β ; Cole[59] a effectué des mesures de diffusion thermique de rayons X sur la phase β. Notons que Gillat[48] a mesuré les courbes de dispersion de la phase β' (structure ordonnées CsCl) par diffusion de neutrons ; la phase α-Cu_3Zn a été étudiée par Hallman[49].

Les phases désordonnées α et β sont du type faces centrées et centré respectivement ; elles doivent se comporter respectivement comme le cuivre et le sodium métalliques.

La phase β est obtenue par trempe rapide de l'alliage à partir des hautes températures. La figure (VIII,4) montre le diagramme des phases de l'alliage[60].

Les concentrations atomiques que nous avons considérées sont :

phase α C(Cu) = 82,6% C(Zn) = 17,4% M^* = 63,8584

phase β C(Cu) = 51,7% C(Zn) = 48,3% M^* = 64,4239

La masse efficace M^* du cristal atomique équivalent est définie par $M^* = [C(Cu)M_{Cu} + C(Zn)M_{Zn}]/100$ et M_{Cu}, M_{Zn} étant les masses atomiques du cuivre et du zinc respectivement.

Les mesures de Cole[59] sont très approximatives et insuffisantes. Toutes les tentatives de détermination des constantes de forces " inter-plans " se sont avérées impossibles et physiquement inacceptables (valeurs imaginaires, etc...). Nous avons donc été obligés de nous limiter à l'utilisation des seules constantes élastiques. Le tableau (VIII,G) résume les données expérimentales et les valeurs des constantes de forces déterminées à partir des relations du tableau (VIII,F).

IV. CALCUL DES COURBES DE DISPERSION - DENSITE DES MODES[72,73]

A l'aide des constantes de forces interatomiques déterminées dans le paragraphe précédent, nous avons calculé les courbes de dispersion des phases α et β de Cu-Zn dans certaines directions de symétrie de l'espace réciproque :

phase α $[0,0,\zeta]$, $[\zeta,\zeta,0]$, $[\zeta,\zeta,\zeta]$ et $[0,\zeta,1]$

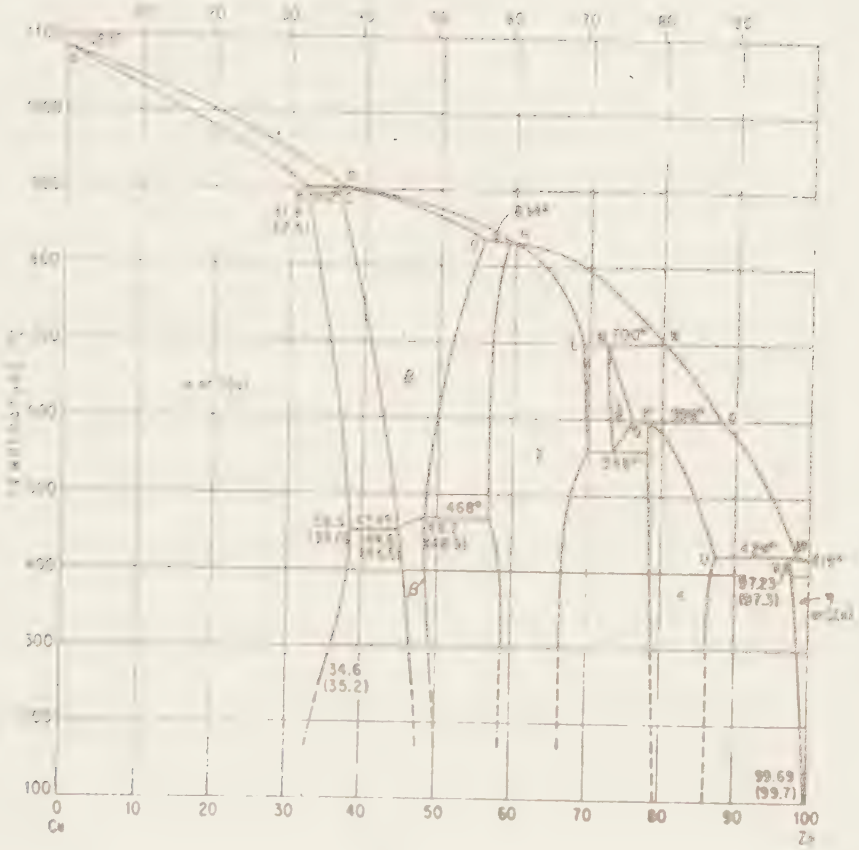


Figure VIII.4

Diagramme des phases de l'alliage Cu-Zn[60]

. Phase α désordonnée (cubique faces centrées)

c_{11}	c_{12}	c_{44}	α_1^{110}	α_3^{110}	β_3^{110}
1,607	1,155	0,775	1,4825	-0,0526	1,7804
10^{12} dyn/cm^2			10^4 dyn/cm		

. Phase β désordonnée (cubique centrée)

c_{11}	c_{12}	c_{44}	α_1^{111}	α_1^{200}	α_2^{200}
1,291	1,097	0,824	1,2133	0,6877	1,4143
10^{12} dyn/cm^2			10^4 dyn/cm		

Tableau VIII,G

Données expérimentales et valeurs des constantes de forces interatomiques pour le modèle de Born-v.Karman des phases α et β désordonnées de Cu-Zn

phase $\beta[0,0,\zeta]$, $[\zeta,\zeta,0]$, $[\zeta,\zeta,\zeta]$, $[\zeta,\zeta,1]$ et $[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\zeta]$

les résultats sont illustrés par les figures (VII,5) et (VIII,7). Sur la dernière figure nous avons aussi fait figurer les points expérimentaux de Cole[59] ; à cause de trop grandes erreurs expérimentales, l'accord est très mauvais.

La densité des modes à un phonon a aussi été calculée à l'aide de la méthode de Gillat, Dolling et Raubenheimer[42,43] (voir appendice A5) ; les résultats sont reportés sur les figures (VIII,6) et (VIII,8). Nous constatons que nos résultats sont comparables à ceux de Svenson[46] et Woods[47] pour le cuivre et le sodium respectivement.

V. CONCLUSIONS

Le modèle de Born-v.Karman nous a permis le calcul des courbes de dispersion pour les phases α et β de Cu-Zn, associées à deux concentrations particulières. Nous constatons la grande similitude des courbes de dispersion avec celles du cuivre et du sodium.

En ce qui concerne la phase β désordonnée, les expériences de Cole[59] semblent très peu précises ; signalons que leur comparaison avec les mesures de Dolling[48] sur la phase ordonnée est encore plus défavorable excluant la possibilité d'un alliage ordonné.

Etant donné le petit nombre de données expérimentales concernant ces deux alliages, le modèle de Born-v.Karman à trois paramètres représente une première approche pour le calcul des courbes de dispersion. Une meilleure détermination de celles-ci exigerait la réalisation d'expériences de diffusion inélastique de neutrons.

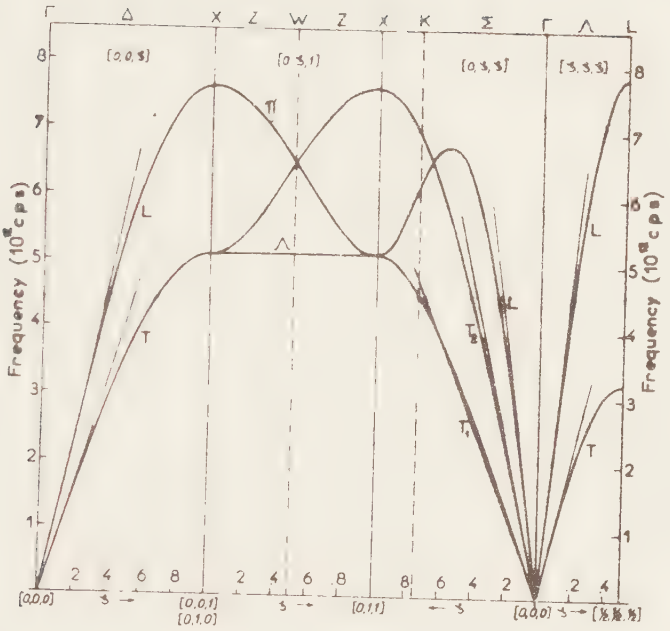


Figure VIII.5

Courbes de dispersion de la phase α de Cu-Zn

Figure VIII.6

Fonction de distribution des fréquences de vibration de la phase α de Cu-Zn

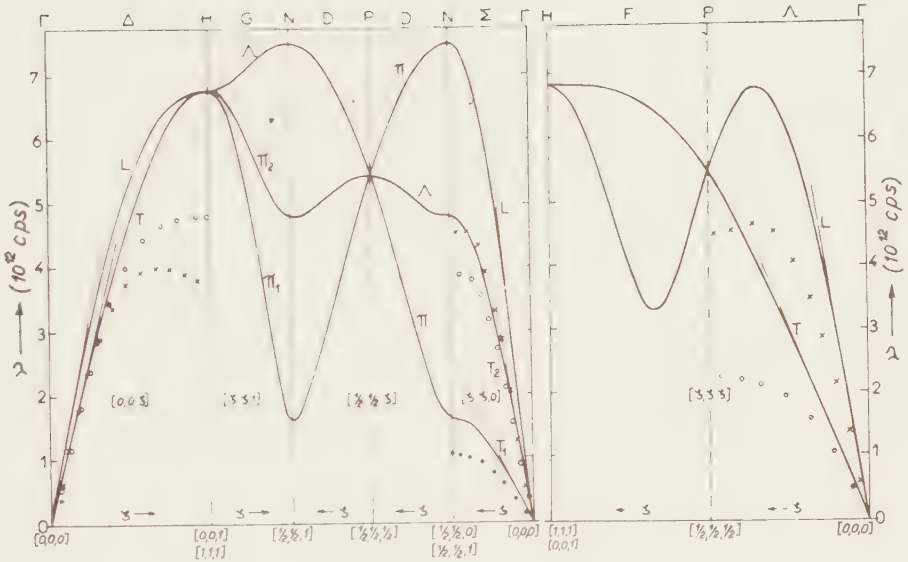


Figure VIII.7

Courbes de dispersion de la phase β de Cu-Zn (points expérimentaux de Cole[59])

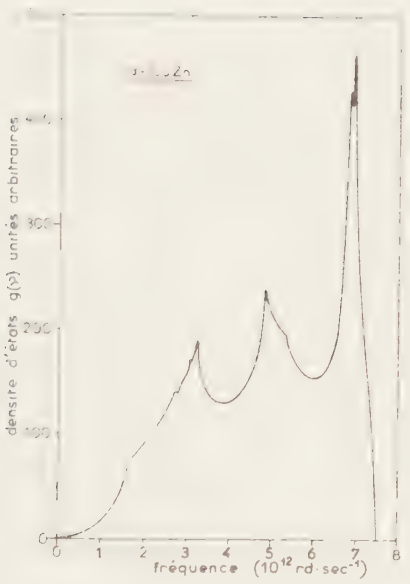


Figure VIII.8

Fonction de distribution des fréquences de vibration de la phase β de Cu-Zn

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de la dynamique du réseau de trois types de cristaux.

Le chlorure cuivreux (CuCl) présente un caractère partiellement ionique ; ses ions constitutifs étant assez fortement polarisables nous avons utilisé le modèle de la coquille (shell model) afin de décrire les courbes de dispersion. Comme nous ne disposions que d'un petit nombre de données expérimentales utilisables pour notre calcul, nous avons utilisé la technique de diffusion inélastique de neutrons pour établir le spectre de phonons de CuCl. La description des courbes de dispersion à l'aide du " shell model " reste assez qualitative ; plusieurs raisons peuvent en être la cause mais nous pensons que les plus importantes sont le recouvrement des orbitales 3d des ions cuivre seconds voisins et la forte anharmonicité du cristal. L'analyse théorique de ces résultats doit être poursuivie corrélativement à l'étude de la dynamique de CuBr et CuI. En effet, la taille des ions halogènes augmente avec leur numéro atomique et l'effet d'écran opposé au recouvrement des orbitales 3d des ions cuivre seconds voisins devrait augmenter.

La cuprite et l'argentite sont des cristaux fortement covalents et leur structure cristalline assez compliquée. Le grand nombre d'ions par cellule élémentaire ainsi que la difficulté d'obtention de monocristaux de taille convenable, rendent les mesures de diffusion de neutrons très compliquées. Nous nous sommes donc limités à l'étude de la dynamique du réseau de ces composés à l'aide du modèle simple des ions rigides en traduisant l'effet de polarisation par une charge effective. A postériori, cette dernière s'est avérée faible justifiant l'emploi de ce modèle. Le calcul théorique, basé sur trois données expérimentales d'absorption infrarouge, nous a permis la détermination des courbes de dispersion et la fonction de distribution des fréquences. Plusieurs fréquences prédites par notre modèle ont été confirmées par des expériences ultérieures ; notre calcul a permis d'assigner ces fréquences.

Le dernier type de cristaux considérés concerne les alliages métalliques. Nous avons effectué le calcul des courbes de dispersion et de la densité des modes pour les phases α et β de l'alliage Cu-Zn. Dans ce cas, les électrons de conduction produisent un effet d'écran électrique tel que les interactions à longue portée sont négligeables et nous pouvons traiter le problème à l'aide d'un modèle d'ions rigides limité à l'interaction à courte portée. Certaines expériences de diffusion thermique de rayons X sur la phase β de Cu-Zn étaient entachées d'erreurs importantes ; nous avons donc été obligés de ne considérer que les trois constantes élastiques indépendantes pour déterminer trois paramètres du modèle. Malgré ce petit nombre de données utilisables, notre modèle représente une assez bonne première approche pour le calcul des courbes de dispersion. Une meilleure détermination de celles-ci exigerait la réalisation d'expériences de diffusion inélastique de neutrons.

Notre travail a nécessité l'emploi de méthodes d'analyse numérique pour le traitement théorique et pour l'analyse de nos expériences. Nous avons donc été obligés de mettre au point plusieurs méthodes numériques ainsi que les programmes de calcul sur ordinateur. Notre souci constant était de faire en sorte que tous ces programmes soient suffisamment généraux et puissent servir pour d'autres structures cristallines. Il nous est donc possible de poursuivre l'étude de la dynamique du réseau d'autres composés.

APPENDICE A1

CHAMP COULOMBIEN DANS UN RESEAU DE DIPOLES METHODE D'EWALD ET SEPARATION DU CHAMP MACROSCOPIQUE

Considérons les dipôles :

$$\vec{p}(\underset{\sim}{\ell}) = \vec{p}e^{2\pi i \vec{\gamma}.\vec{r}(\underset{\sim}{\ell})} \qquad (A1,1)$$

distribués sur un réseau de Bravais simple $\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}) = \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3$. Si le vecteur d'onde $\vec{\gamma}$ est petit devant l'inverse des dimensions de la cellule du réseau, de sorte que $\vec{p}(\underset{\sim}{\ell})$ varie très peu d'une cellule à la suivante, le réseau peut être considéré comme un continuum polarisé, dont la polarisation diélectrique macroscopique serait :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{p}e^{2\pi i \vec{\gamma}.\vec{r}}/v_a \qquad (A1,2)$$

v_a étant le volume de la cellule.

Le champ électrique macroscopique correspondant peut être déterminé à l'aide des équations de l'électrostatique :

$$\vec{\nabla}.(\vec{E}(\vec{r}) + 4\pi\vec{P}(\vec{r})) = 0 \qquad (A1,3)$$

où $\vec{E}(\vec{r})$ est un champ irrotationnel. Nous pouvons introduire la relation (A1,2) dans (A1,3) et obtenir $\vec{E}(\vec{r})$.

Séparons maintenant $\vec{P}(\vec{r})$ en deux parties $\vec{P}_{//}(\vec{r})$ et $\vec{P}_{\perp}(\vec{r})$ respectivement parallèle et perpendiculaire à $\vec{\gamma}$; on peut facilement vérifier que $\vec{P}_{//}(\vec{r})$ est irrotationnel et $\vec{P}_{\perp}(\vec{r})$ est solénoïdal. Par conséquent, $\vec{P}_{\perp}(\vec{r})$ ne contribue pas à (A1,3)

qui peut alors s'écrire :

$$\vec{\nabla}.(\vec{E}(\vec{r}) + 4\pi\vec{P}_{//}(\vec{r})) = 0 \qquad (A1,4)$$

Puisque $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{P}_{//}(\vec{r})$ sont tous deux irrotationnels, nous pouvons écrire :

$$\vec{\nabla}\wedge(\vec{E}(\vec{r}) + 4\pi\vec{P}_{//}(\vec{r})) = 0 \qquad (A1,5)$$

Or, si la divergence et le rotationnel d'un vecteur sont nuls, le champ de vecteur doit être aussi nul identiquement, par conséquent :

$$\vec{E}(\vec{r}) = - 4\pi\vec{P}_{//}(\vec{r}) \qquad (A1,6)$$

En exprimant $\vec{P}_{//}(\vec{r})$ explicitement à l'aide de la relation (A1,2) on trouve :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}e^{2\pi i\vec{\gamma}.\vec{r}} \qquad (A1,7)$$

où l'amplitude est donnée par :

$$\vec{E} = - \frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{\vec{\gamma}}{|\vec{\gamma}|}\right)\left(\frac{\vec{\gamma}.\vec{P}}{|\vec{\gamma}|}\right) \qquad (A1,8)$$

On appellera ce champ, le champ macroscopique.

Revenons maintenant au cas du réseau. Le champ coulombien est différent du champ macroscopique. La composante α du champ au point $\vec{r}$ dû au seul dipôle $\vec{p}(\ell)$ au point $\vec{r}(\ell)$ est donné par :

$$\sum_{\beta=1} p_\beta(\ell)\,\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\left\{\frac{1}{|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|}\right\} \qquad (A1,9)$$

Si l'on somme sur tous les dipôles du réseau, le champ au point

$\vec{r}$ s'écrit :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \frac{e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\ell)}}{|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|} \qquad \text{(A1,10)}$$

Nous allons montrer que l'expression (A1,10) peut se séparer en deux parties dont l'une est le champ macroscopique (A1,7) et l'autre un " champ local " fonction régulière de $\vec{y}$ lorsque celui-ci tend vers zéro :

D'après Ewald[3], introduisons l'identité :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|^2\rho^2} .d\rho = \frac{1}{|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|} \qquad \text{(A1,11)}$$

afin de donner une représentation intégrale de la quantité $1/|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|$. Ainsi, à l'aide de (A1,11), nous pouvons écrire la relation (A1,10) sous la forme :

$$\sum_{\beta} p_\beta \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{-|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|^2\rho^2+2\pi i\vec{y}.(\vec{r}(\ell)-\vec{r})} \right\} e^{2\pi i\vec{y}.\vec{r}} \, d\rho \qquad \text{(A1,12)}$$

On pose : $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} e^{-|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|^2\rho^2+2\pi i\vec{y}.(\vec{r}(\ell)-\vec{r})} = F(\vec{r},\vec{y};\rho)$

$F(\vec{r},\vec{y};\rho)$ est une fonction périodique de $\vec{r}$ avec la périodicité du réseau ; en effet, si l'on remplace $\vec{r}$ par $\vec{r} + \vec{r}(\bar{\ell})$, on retrouve la fonction dans sa forme originale en décalant l'origine de ℓ en $\ell - \bar{\ell}$. $F(\vec{r},\vec{y};\rho)$ peut donc être représentée sous forme d'une série de Fourier de coefficients :

$$g(h_1,h_2,h_3) = \frac{1}{V_a} \int_{\substack{\text{cellule} \\ \text{zéro}}} \sum_{\ell} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|^2\rho^2+2\pi i\vec{y}(\vec{r}(\ell)-\vec{r})} \right\}$$

$$e^{-2\pi i\vec{y}(h).\vec{r}} \, d\vec{r} \qquad \text{(A1,13)}$$

$\underset{\sim}{h} = (h_1, h_2, h_3)$ sont des entiers définissant les noeuds de l'espace réciproque.

Après avoir interverti l'ordre de la sommation et de l'intégration, décalons l'origine pour un terme particulier $\underset{\sim}{\ell}$, et posons $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}(\underset{\sim}{\ell})$, le domaine d'intégration pour $\vec{r}'$ étant la cellule $-\underset{\sim}{\ell}$. Dans ces conditions, la relation (A1,13) s'écrit sous la forme :

$$g(h_1,h_2,h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{cellule}\ (-\ell)} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r}'|^2\rho^2 - 2\pi i(\vec{y}(\underset{\sim}{h}) + \vec{y}).\vec{r}'} \right\} d\vec{r}' \qquad \text{(A1,14)}$$

où nous avons utilisé le fait que $e^{-2\pi i \vec{y}(\underset{\sim}{h}).\vec{r}(\underset{\sim}{\ell})} = 1$. La sommation sur $\underset{\sim}{\ell}$ dans (A1,14) équivaut à une intégration sur tout l'espace, soit :

$$g(h_1,h_2,h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{tout l'espace}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r}|^2\rho^2 - 2\pi i(\vec{y}(\underset{\sim}{h}) + \vec{y}).\vec{r}} \right\} d\vec{r} =$$

$$= \frac{2\pi}{v_a} \cdot \frac{1}{\rho^3} \exp\left\{ -\frac{\pi^2}{\rho^2} |\vec{y}(\underset{\sim}{h}) + \vec{y}|^2 \right\} \qquad \text{(A1,15)}$$

$F(\vec{r},\vec{y};\rho)$ se met alors sous la forme explicite suivante :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\underset{\sim}{\ell}} e^{-|\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}) - \vec{r}|^2\rho^2 + 2\pi i \vec{y}(\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}) - \vec{r})} = \sum_{\underset{\sim}{h}} g(h_1,h_2,h_3)\ e^{2\pi i \vec{y}(\underset{\sim}{h}).\vec{r}}$$

$$= \frac{2\pi}{v_a} \sum_{\underset{\sim}{h}} \frac{1}{\pi^3} e^{-(\pi^2/\rho^2)\cdot|\vec{y}(\underset{\sim}{h}) + \vec{y}|^2 + 2\pi i \vec{y}(\underset{\sim}{h}).\vec{r}} \qquad \text{(A1,16)}$$

Cette transformation est connue sous le nom de fonction théta d'Ewald[3]. Les séries dans les deux membres de (A1,16) sont rapidement convergentes pour des grandes (membre de gauche) et des petites (membre de droite) valeurs de ρ. Séparons l'intégrale de

(A1,12) en deux parties et utilisons les deux expressions équivalentes données par (A1,16) ; il vient :

$$\sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell} \int_{R}^{\infty} e^{-|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|^2 \rho^2 + 2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\ell)} \, d\rho + \right.$$

$$\left. + \frac{2\pi}{v_a} \sum_{h} \int_{0}^{R} e^{-(\pi^2/\rho^2)|\vec{y}(h)+y|^2 + 2\pi i (\vec{y}(h)+\vec{y}).\vec{r}} \cdot \frac{1}{\rho^3} \, d\rho \right\}$$

(A1,17)

En choisissant convenablement le point de division R, on peut assurer une convergence rapide des deux séries dans (A1,17). Ce procédé fournit une méthode puissante de calcul des vibrations de réseau dans des cristaux ioniques[14] et pour certaines sommes de réseau en général.

La méthode d'Ewald a cependant une signification théorique plus grande car elle permet de séparer le champ macroscopique du champ coulombien. Dans l'intégration de (A1,17) nous sommes amenés à introduire les fonctions :

$$G(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad , \quad H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{x} \int_{x}^{\infty} e^{-x^2} \, dx \qquad (A1,18)$$

Le champ coulombien (A1,17) s'écrit sous la forme :

$$\sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \left\{ \frac{1}{\pi v_a |\vec{y}|^2} \exp\left[- \frac{\pi^2 |\vec{y}|^2}{R^2} + 2\pi i \vec{y}.\vec{r} \right] + R \sum_{\ell} H(R.|\vec{r}(\ell)-\vec{r}|) \right.$$

$$\left. \exp\left[2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\ell)\right] + \frac{\pi}{v_a} \cdot \frac{1}{R^2} \sum_{h \neq 0} G(\pi^2.|\vec{y}(h)+\vec{y}|^2/R^2) \exp\left[2\pi i (\vec{y}(h)+\vec{y}).\vec{r}\right] \right\}$$

(A1,19)

Le terme h = 0 de (A1,17) a été écrit séparément. Après différentiation, il vient :

$$\sum_{\beta} P_{\beta} \left\{ -\frac{4\pi}{v_a} \cdot \frac{y_\alpha y_\beta}{|\vec{y}|^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 |\vec{y}|^2}{R^2} + 2\,i\vec{y}.\vec{r} \right] + R^3 \sum_{\ell} H_{\alpha\beta}(R(\vec{r}(\ell)-\vec{r})) \right.$$

$$\exp\left[2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\ell) \right] - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \sum_{h\neq 0} (y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta).G(\pi^2|\vec{y}(h)+\vec{y}|^2/R^2)$$

$$\left. \exp\left[2\pi i(\vec{y}(h)+\vec{y}).\vec{r} \right] \right\} \qquad (A1,20)$$

où :
$$H_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} H(|\vec{r}|) \qquad (A1,21)$$

Séparons le premier terme de (A1,20) en deux parties :

$$-\frac{4\pi}{v_a} \cdot \frac{y_\alpha}{|\vec{y}|} \cdot \left(\frac{\vec{y}.\vec{p}}{\vec{y}} \right) e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}} + \frac{4\pi}{v_a} \sum_{\beta} \frac{y_\alpha y_\beta p_\beta}{|\vec{y}|^2} \left\{ 1 - e^{-\pi^2|\vec{y}|^2/R^2} \right\} e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}}$$

(A1,22)

Le terme de gauche est identique au champ macroscopique donné par (A1,7). Par suite, le champ coulombien (A1,20) peut s'écrire sous la forme :

$$E_\alpha e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}} + \sum_{\beta} P_\beta \left\{ \frac{4\pi}{v_a} \cdot \frac{y_\alpha y_\beta}{|\vec{y}|^2} \left[1 - e^{-\pi^2|\vec{y}|^2/R^2} \right] e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}} + R^3 \sum_{\ell} H_{\alpha\beta} \right.$$

$$(R(\vec{r}(\ell)-\vec{r}))\exp\left[2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\ell) \right] - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \sum_{h\neq 0} (y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta).G(\pi^2$$

$$\left. |\vec{y}(h)+\vec{y}|^2/R^2) \exp\left[2\pi i(\vec{y}(h)+\vec{y}).\vec{r} \right] \right\} \qquad (A1,23)$$

où $\vec{E}$ est donné par (A1,8). Le premier terme de (A1,23) représente le champ macroscopique et le reste le champ local.

Du point de vue purement mathématique, la signification de la séparation du champ macroscopique est la suivante :

Les deux sommes (sur $\underset{\sim}{\ell}$ et sur $\underset{\sim}{h}$) dans (A1,20) sont des fonctions régulières de $\vec{y}$ lorsque celui-ci tend vers zéro ; ces séries convergent rapidement et chaque terme a une limite parfaitement définie pour $\vec{y} = 0$. Le premier terme dans (A1,20) au contraire n'est pas une fonction régulière de $\vec{y}$ quand $\vec{y}$ tend vers zéro, à cause de la quantité $|\vec{y}|^2$ au dénominateur. Le facteur $y_\alpha y_\beta / |\vec{y}|^2$ n'a pas de limite unique ; sa limite dépend entièrement de la direction suivant laquelle le point $\vec{y} = 0$ est atteint. En séparant ce terme en deux parties dans (A1,22) nous mettons en évidence celle qui est une fonction régulière de $\vec{y}$ à cause du facteur $1 - e^{-\pi^2 |\vec{y}|^2/R^2}$.

Le résultat précédent peut facilement être généralisé pour des réseaux plus complexes où un point du réseau est occupé par un dipôle :

$$\vec{p}(\underset{\sim}{\ell}',k') = \vec{p}(k') e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}',k')} \qquad (A1,24)$$

En effet, le champ dû à un des réseaux de Bravais constitutifs k', est le même que précédemment à cette différence près que l'amplitude $\vec{p}$ (voir (A1,1)) est maintenant donnée par $\vec{p}(k') e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}(k')}$ et comme l'origine du réseau constitutif est à $\vec{r}(k')$, nous devons remplacer $\vec{r}$ par $\vec{r}-\vec{r}(k')$ afin de pouvoir utiliser les résultats précédents. Après avoir effectué ces changements dans (A1,23) et en sommant sur tous les réseaux constitutifs, nous obtenons l'expression suivante pour le champ coulombien dans le cas général :

$$E_\alpha e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}} + \sum_{k'} \sum_{\beta} p_\beta(k') \left\{ \frac{4\pi}{v_a} \cdot \frac{y_\alpha y_\beta}{|\vec{y}|^2} \left[1 - e^{-\pi^2 |\vec{y}|^2/R^2} \right] e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}} + R^3 \right.$$

$$\sum_{\underset{\sim}{\ell}'} H_{\alpha\beta}(R(\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}',k') - \vec{r})) e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}(\underset{\sim}{\ell}',k')} - \frac{4\pi^3}{v_a} \cdot \frac{e^{2\pi i \vec{y}.\vec{r}}}{R^2} \sum_{\underset{\sim}{h} \neq 0} (y_\alpha(\underset{\sim}{h}) + y_\alpha)$$

$$\left. (y_\beta(\underset{\sim}{h}) + y_\beta) . G(\pi^2 |\vec{y}(\underset{\sim}{h}) + \vec{y}|^2/R^2) \exp\left[2\pi i \vec{y}(\underset{\sim}{h}) . (\vec{r} - \vec{r}(\underset{\sim}{\ell}',k')) \right] \right\} \qquad (A1,25)$$

où l'amplitude du champ macroscopique est maintenant donnée par :

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\vec{y}|}\right)\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)\sum_{k'}\vec{p}(k') \qquad (A1,26)$$

La fonction $H_{\alpha\beta}(\vec{r})$ est singulière au point $\vec{r} = 0$. Par conséquent, le champ coulombien (A1,25) diverge sur les points du réseau ; par exemple, pour le champ en r(0,k) le terme $\underset{\sim}{\ell} = 0$ et k' = k ; ceci est dû à la contribution du dipôle situé au point $\vec{r}(0,k)$. Nous allons chercher le champ au point $\vec{r}(0,k)$ dû à tous les autres dipôles ; ce champ est appelé champ excitateur (erregendesfeld) par Ewald[3]. Pour obtenir ce champ, nous soustrayons le champ dû au dipôle en $\vec{r}(0,k)$:

$$\sum_{\underset{\sim}{\ell}} p_\beta(k) e^{2\pi i \vec{\gamma}.\vec{r}(k)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \cdot \frac{1}{|\vec{r}(k)-\vec{r}|} \qquad (A1,27)$$

du terme k' = k $\underset{\sim}{\ell} = 0$ dans (A1,25) et nous obtenons :

$$\sum_{\underset{\sim}{\ell}} p_\beta(k) e^{2\pi i \vec{\gamma}.\vec{r}(k)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\left\{H(R|\vec{r}(k)-\vec{r}|) - \frac{1}{|\vec{r}(k)-\vec{r}|}\right\} = \sum_\beta p_\beta(k)$$

$$e^{2\pi i \vec{\gamma}.\vec{r}(k)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\left\{\frac{-1}{|\vec{r}(k)-\vec{r}|} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{R|\vec{r}(k)-\vec{r}|} e^{-x^2}\, dx\right\} \qquad (A1,28)$$

Nous pouvons vérifier, en développant l'intégrant e^{-x^2}, que la fonction entre crochets est régulière en $\vec{r}(k)-\vec{r} = 0$. Si nous introduisons la fonction :

$$H^\circ(x) = -\frac{2}{x\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x}\, dx \qquad (A1,29)$$

soustraire la contribution du dipôle en $\vec{r}(0,k)$ équivaut à remplacer la fonction $H_{\alpha\beta}(\vec{r})$ par $H^\circ_{\alpha\beta}(\vec{r})$ dans le terme $\underset{\sim}{\ell} = 0$ et k' = k dans (A1,25). Dans ces conditions, nous trouvons l'expression suivante pour le champ excitateur :

$$E_\alpha e^{2\pi i\vec{y}.\vec{r}(k)} + e^{2\pi i\vec{y}.\vec{r}(k)} \sum_{k'\beta} A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk')p_\beta(k') \qquad (A1,30)$$

où nous avons introduit le symbole :

$$A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') = \frac{4\pi}{v_a} \frac{y_\alpha y_\beta}{|\vec{y}|^2} \left\{ 1 - e^{-\pi^2|\vec{y}|^2/R^2} \right\} + R^3 \sum_{\ell}{}' H_{\alpha\beta}(R\vec{r}(\ell';k'k))$$

$$\exp\left[2\pi i\vec{y}.\vec{r}(\underset{\sim}{\ell};k'k)\right] - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \cdot \sum_{h\neq 0} (y_\alpha(\underset{\sim}{h})+y_\alpha)(y_\beta(\underset{\sim}{h})-y_\beta).G(\pi^2|\vec{y}(\underset{\sim}{h})+\vec{y}|^2$$

$$/R^2)\ \exp\left[2\pi i\vec{y}(\underset{\sim}{h}).(\vec{r}(k)-\vec{r}(k'))\right] \qquad (A1,31)$$

Il faut veiller à ce que pour le cas k' = k, $H_{\alpha\beta}(\vec{r})$ soit remplacé par $H^\circ_{\alpha\beta}(\vec{r})$ dans le terme $\underset{\sim}{\ell} = 0$.

On peut remarquer que l'expression précédente pour le champ excitateur est parfaitement rigoureuse quelle que soit la valeur de $\vec{y}$, bien que le premier terme dans (A1,30) n'ait une signification macroscopique simple que pour de petites valeurs de $\vec{y}$.

Les coefficients $A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk')$ satisfont les relations suivantes :

$$A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') = A_{\beta\alpha}(\vec{y};kk') \qquad (A1,32)$$

$$A_{\alpha\beta}(-\vec{y};kk') = A^*_{\alpha\beta}(y;kk') \qquad (A1,33)$$

$$A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') = A^*_{\alpha\beta}(\vec{y};kk') \qquad (A1,34)$$

Ce sont ces coefficients $A_{\alpha\beta}(\vec{y};kk')$ que nous avons tabulés dans les chapitres V et VII pour la structure blende et cuprite respectivement.

APPENDICE A2

PROPRIETES DE SYMETRIE DANS LE GROUPE SPATIAL T_d^2 ($\bar{4}3m$)

Les représentations irréductibles du groupe spatial T_d^2 ont déjà été obtenues par Slater[69] et par Parmenter[85]. La structure correspondante est du type Blende (ZnS). La cellule élémentaire contient un ion soufre et un ion zinc ; le zinc se trouve à l'origine alors que le soufre se trouve à la position (a/4). $(\vec{i}+\vec{j}+\vec{k})$ ou $(\vec{t}_1+\vec{t}_2+\vec{t}_3)/4$ avec les vecteurs de base suivants :

$$\vec{t}_1 = a(\vec{j}+\vec{k})/2, \vec{t}_2 = a(\vec{i}+\vec{k})/2, \vec{t}_3 = a(\vec{i}+\vec{j})/2 \qquad (A2,1)$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque sont alors donnés par :

$$\vec{b}_1 = (-\vec{i}+\vec{j}+\vec{k})/a, \vec{b}_2 = (\vec{i}-\vec{j}+\vec{k})/a, \vec{b}_3 = (\vec{i}+\vec{j}-\vec{k})/a \qquad (A2,2)$$

Les éléments du groupe de symétrie ne sont pas associés à des translations non primitives du réseau ; le groupe spatial est symmorphique.

Le tableau I donne la table de multiplication pour le groupe T_d^2 , alors que le tableau II donne l'effet d'une opération de symétrie sur une onde plane.

Les tableaux suivants donnent les représentations irréductibles et les relations de compatibilités pour le groupe spatial de la Blende.

Le choix de l'origine a été fait conformément à l'analyse exposée dans le chapitre IV.

i \ j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2	2	1	4	3	7	8	5	6	12	11	10	9	14	13	21	22	24	23	20	19	15	16	18	17
3	3	4	1	2	8	7	6	5	10	9	12	11	20	19	16	15	23	24	14	13	22	21	17	18
4	4	3	2	1	6	5	8	7	11	12	9	10	19	20	22	21	18	17	13	14	16	15	24	23
5	5	8	6	7	9	12	10	11	1	4	2	3	18	24	14	20	16	22	23	17	19	13	21	15
6	6	7	5	8	11	10	12	9	4	1	3	2	17	23	20	14	21	15	24	18	13	19	16	22
7	7	6	8	5	12	9	11	10	2	3	1	4	23	17	13	19	22	16	18	24	20	14	15	21
8	8	5	7	6	10	11	9	12	3	2	4	1	24	18	19	13	15	21	17	23	14	20	22	16
9	9	11	12	10	1	3	4	2	5	7	8	6	22	15	24	17	20	13	21	16	23	18	19	14
10	10	12	11	9	3	1	2	4	8	6	5	7	21	16	18	23	13	20	22	15	17	24	14	19
11	11	9	10	12	4	2	1	3	6	8	7	5	15	22	23	18	14	19	16	21	24	17	13	20
12	12	10	9	11	2	4	3	1	7	5	6	8	16	21	17	24	19	14	15	22	18	23	20	13
13	13	14	19	20	16	15	22	21	24	23	18	17	2	1	8	7	9	10	4	3	6	5	11	12
14	14	13	20	19	22	21	16	15	17	18	23	24	1	2	6	5	12	11	3	4	8	7	10	9
15	15	22	16	21	18	23	17	24	20	13	19	14	9	11	3	1	6	8	12	10	2	4	7	5
16	16	21	15	22	24	17	23	18	13	20	14	19	10	12	1	3	7	5	11	9	4	2	6	8
17	17	23	24	18	14	20	19	13	22	16	15	21	7	6	9	12	4	1	8	5	10	11	3	2
18	18	24	23	17	20	14	13	19	15	21	22	16	8	5	11	10	1	4	7	6	12	9	2	3
19	19	20	13	14	21	22	15	16	23	24	17	18	3	4	7	8	11	12	1	2	5	6	9	10
20	20	19	14	13	15	16	21	22	18	17	24	23	4	3	5	6	10	9	2	1	7	8	12	11
21	21	16	22	15	23	18	24	17	19	14	20	13	12	10	4	2	8	6	9	11	1	3	5	7
22	22	15	21	16	17	24	18	23	14	19	13	20	11	9	2	4	5	7	10	12	3	1	8	6
23	23	17	18	24	19	13	14	20	21	15	16	22	6	7	10	11	2	3	5	8	9	12	1	4
24	24	18	17	23	13	19	20	14	16	22	21	15	5	8	12	9	3	2	6	7	11	10	4	1

Tableau I

Table de multiplication pour le groupe spatial T_d^2.

Le tableau donne l'indice k où $R_i R_j = R_k$.

$$R_1\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1)\xi + (h_2+p_2)\eta + (h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_2\psi = \exp 2\pi i[-(h_1+p_1)\xi + (-h_1-p_1+h_3+p_3)\eta + (-h_1-p_1+h_2+p_2)\zeta]$$
$$R_3\psi = \exp 2\pi i[(-h_2-p_2+h_3+p_3)\xi + (-h_2-p_2)\eta + (h_1+p_1-h_2-p_2)\zeta]$$
$$R_4\psi = \exp 2\pi i[(h_2+p_2-h_3-p_3)\xi + (h_1+p_1-h_3-p_3)\eta + (-h_3-p_3)\zeta]$$
$$R_5\psi = \exp 2\pi i[(h_3+p_3)\xi + (h_1+p_1)\eta + (h_2+p_2)\zeta]$$
$$R_6\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1-h_2-p_2)\xi + (-h_2-p_2+h_3+p_3)\eta + (-h_3-p_3)\zeta]$$
$$R_7\psi = \exp 2\pi i[(-h_3-p_3)\xi + (h_2+p_2-h_3-p_3)\eta + (h_1+p_1-h_2-p_2)\zeta]$$
$$R_8\psi = \exp 2\pi i[(-h_1-p_1+h_2+p_2)\xi + (-h_1-p_1)\eta + (-h_1-p_1+h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_9\psi = \exp 2\pi i[(h_2+p_2)\xi + (h_3+p_3)\eta + (h_1+p_1)\zeta]$$
$$R_{10}\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1-h_3-p_3)\xi + (-h_3-p_3)\eta + (h_2+p_2-h_3-p_3)\zeta]$$
$$R_{11}\psi = \exp 2\pi i[(-h_1-p_1+h_3+p_3)\xi + (-h_1-p_1+h_2+p_2)\eta + (-h_1-p_1)\zeta]$$
$$R_{12}\psi = \exp 2\pi i[(-h_2-p_2)\xi + (h_1+p_1-h_2-p_2)\eta + (-h_2-p_2+h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_{13}\psi = \exp 2\pi i[(-h_2-p_2+h_3+p_3)\xi + (h_1+p_1-h_2-p_2)\eta + (-h_2-p_2)\zeta]$$
$$R_{14}\psi = \exp 2\pi i[(h_2+p_2-h_3-p_3)\xi + (-h_3-p_3)\eta + (h_1+p_1-h_3-p_3)\zeta]$$
$$R_{15}\psi = \exp 2\pi i[(-h_3-p_3)\xi + (h_1+p_1-h_3-p_3)\eta + (h_2+p_2-h_3-p_3)\zeta]$$
$$R_{16}\psi = \exp 2\pi i[(-h_1-p_1+h_2+p_2)\xi + (-h_1-p_1+h_3+p_3)\eta + (-h_1-p_1)\zeta]$$
$$R_{17}\psi = \exp 2\pi i[(-h_1-p_1+h_3+p_3)\xi + (-h_1-p_1)\eta + (-h_1-p_1+h_2+p_2)\zeta]$$
$$R_{18}\psi = \exp 2\pi i[(-h_2-p_2)\xi + (-h_2-p_2+h_3+p_3)\eta + (h_1+p_1-h_2-p_2)\zeta]$$
$$R_{19}\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1)\xi + (h_2+p_2)\eta + (h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_{20}\psi = \exp 2\pi i[(-h_1-p_1)\xi + (-h_1-p_1+h_2+p_2)\eta + (-h_1-p_1+h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_{21}\psi = \exp 2\pi i[(h_3+p_3)\xi + (h_2+p_2)\eta + (h_1+p_1)\zeta]$$
$$R_{22}\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1-h_2-p_2)\xi + (-h_2-p_2)\eta + (-h_2-p_2+h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_{23}\psi = \exp 2\pi i[(h_2+p_2)\xi + (h_1+p_1)\eta + (h_3+p_3)\zeta]$$
$$R_{24}\psi = \exp 2\pi i[(h_1+p_1-h_3-p_3)\xi + (h_2+p_2-h_3-p_3)\eta + (-h_3-p_3)\zeta]$$

Tableau II

fet de l'action d'une opération de symétrie du groupe T_d^2
r une onde plane $\psi = \exp[(h_1+p_1)\xi + (h_2+p_2)\eta + (h_3+p_3)\zeta]$

	R_1	R_2	I_s	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
$\Gamma_{12})_{11}$	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\Gamma_{12})_{21}$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\Gamma_{12})_{12}$	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\Gamma_{12})_{22}$	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	−1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	−1	−1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\chi(\Gamma_{12})$	2	2	2	2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma'_{25})_{11}$	1	1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	−1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
$\Gamma'_{25})_{12}$	0	0	0	0	1	−1	−1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0	0	0	1
$\Gamma'_{25})_{13}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	−1	1	0	0	0	0	0	−1	0	0	0	0	1	0
$\Gamma'_{25})_{14}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0	0	0	1
$\Gamma'_{25})_{21}$	0	0	0	0	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	−1	0	0
$\Gamma'_{25})_{22}$	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
$\Gamma'_{25})_{23}$	0	0	0	0	1	1	−1	−1	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0
$\Gamma'_{25})_{24}$	0	0	0	0	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	−1	0	0
$\Gamma'_{25})_{31}$	1	−1	−1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0
$\chi(\Gamma'_{25})$	3	−1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma'_{15})_{11}$	1	1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	−1	−1	0	0	0	0
$\Gamma'_{15})_{12}$	0	0	0	0	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0	−1	1	0	0
$\Gamma'_{15})_{13}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	−1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	1
$\Gamma'_{15})_{14}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	0	0
$\Gamma'_{15})_{21}$	1	−1	1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0	1	−1	0	0	0	0
$\Gamma'_{15})_{22}$	0	0	0	0	1	1	−1	−1	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0	0	0	−1	1	0	0
$\Gamma'_{15})_{23}$	0	0	0	0	1	−1	1	−1	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0	0	0	−1	1	0	0
$\Gamma'_{15})_{24}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	−1	−1	1	−1	0	0	0	0	−1	1	0	0	0	0
$\Gamma'_{15})_{31}$	1	−1	−1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	−1	0	0
$\chi(\Gamma'_{15})$	3	−1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1

Tableau III

Eléments de matrice et caractères des représentations irréductibles au point Γ du groupe T_d^2. La numérotation utilisée par Parmenter[85] est, dans l'ordre Γ_1, Γ_2, Γ_{12}, Γ_{15}, Γ_{25}.

	R_1	R_2	R_9	R_{10}	R_{21}	R_{22}
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	1	1	−1	−1	−1
$(\Lambda_3)_{11}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(\Lambda_3)_{21}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{-\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{-\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$(\Lambda_3)_{12}$	0	$\frac{-\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{-\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$(\Lambda_3)_{22}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\chi(\Lambda_3)$	2	−1	−1	0	0	0

Tableau IV

Représentations irréductibles le long de l'axe Λ,
$x=y=z$; $p_1=p_2=p_3=p$ au point L $p = 1/2$.
Les représentations sont les mêmes pour le point L

	R_1	R_2	R_{19}	R_{20}
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	-1
Δ_3	1	-1	1	-1
Δ_4	1	-1	-1	1

Tableau V

Représentations irréductibles le long de Δ, $p_1 = 0$ $p_2 = p_3 = p$ En Γ $p = 0$ et en X $p = 1/2$.

	R_1	R_{23}
Σ_1	1	1
Σ_2	1	-1

Tableau VI

Représentations irréductibles le long de Σ, $p_1 = p_2 = p/2$, $p_3 = p$. En Γ $p = 0$ et en K $p = 3/4$. Les représentations pour le point K sont les mêmes appelées K_1 et K_2.

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_{13}	R_{14}	R_{19}	R_{20}
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
X_3	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
X_4	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$(X_5)_{11}$	1	-1	-1	1	0	0	0	0
$(X_5)_{21}$	0	0	0	0	-1	1	1	-1
$(X_5)_{12}$	0	0	0	0	1	-1	1	-1
$(X_5)_{22}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0
$\chi(X_5)$	2	-2	0	0	0	0	0	0

Tableau VII

Représentations irréductibles pour le point X, $p_1 = 0$ $p_2 = p_3 = 1/2$.

	R_1	R_3
Z_1	1	1
Z_2	1	-1

Tableau VIII

Représentations irréductibles le long de Z, $p_1 = p/2$, $p_2 = 1/2$, $p_3 = (p+1)/2$. En X $p = 0$ et en W $p = 1/2$.

	R_1	R_3	R_{15}	R_{16}
W_1	1	1	1	1
W_2	1	1	-1	-1
W_3	1	-1	i	-i
W_4	1	-1	-i	i

Tableau IX

Représentations irréductibles au point W, $p_1 = 1/4$, $p_2 = 1/2$, $p_3 = 3/4$.

	R_1	R_{19}	
S_1	1	1	U_1
S_2	1	-1	U_2

Tableau X

Représentations aux points S et U. Pour la direction S $p_1 = p = 2p_2 - 1 = 2p_3 - 1$. En X $p = 0$ et en U $p = 1/4$.

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_1 Δ_3	Δ_2 Δ_3
Δ_1	Δ_2	Δ_1 Δ_2	Δ_1 Δ_3 Δ_4	Δ_2 Δ_3 Δ_4
Σ_1	Σ_2	Σ_1 Σ_2	Σ_1 Σ_2	Σ_1 Σ_2

Tableau XI

Relations de compatibilité pour le groupe T_d^2.

W_1	W_2	W_3	W_4
Z_1	Z_1	Z_2	Z_2

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_3, Δ_4
Z_1	Z_1	Z_2	Z_2	Z_1, Z_2
S_1	S_2	S_1	S_2	S_1, S_2

APPENDICE A3

PROPRIETES DE SYMETRIE DU GROUPE SPATIAL O_h^4 (Pn3m)

Les représentations irréductibles du groupe spatial O_h^4 ont déjà été obtenues par Zhilich[82] et par Dahl[83] ; elles ont aussi été données par Kovalev[35].

Nous allons exposer brièvement la structure du réseau type cuprite et donner certaines tables de caractères concernant ce groupe.

Le réseau de Bravais est un réseau cubique simple. Les vecteurs de base de la cellule primitive sont définis par :

$$\vec{t}_1 = a\vec{i} \quad \vec{t}_2 = a\vec{j} \quad \vec{t}_3 = a\vec{k} \qquad \text{(A3,1)}$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque, également cubique simple, sont alors :

$$\vec{b}_1 = \vec{i}/a \quad \vec{b}_2 = \vec{j}/a \quad \vec{b}_3 = \vec{k}/a \qquad \text{(A3,2)}$$

où a est le paramètre du réseau, $\vec{i}$, $\vec{j}$ et $\vec{k}$ sont les vecteurs unitaires suivant les trois axes cartésiens liés au cristal. Le tableau I donne les positions des ions dans la structure cuprite ; les cas 1 et 2 correspondent aux deux choix possibles pour l'origine de la cellule élémentaire. Le passage du cas 1 vers le cas 2 se fait à l'aide du vecteur :

$$\vec{r}_o = 1/4 \cdot (\vec{t}_1 + \vec{t}_2 + \vec{t}_3) \qquad \text{(A3,3)}$$

Dans le cas 2, l'origine est un centre d'inversion.

Le groupe ponctuel du groupe O_h^4 est le groupe O_h. Une opération du groupe peut se mettre sous la forme générale

$\{R_i|\vec{\tau}_i + \vec{T}_i\}$ où $\vec{\tau}_i$ est une translation non primitive. Les vecteurs $\vec{\tau}_i$ sont différents dans les cas 1 et 2 ; ils sont donnés dans le tableau II.

On peut représenter les opérations de symétrie par des matrices. Dans les tables de Slater[69], les opérations sont définies par la relation :

$$R_i\psi(x,y,z) = \psi(x',y',z') \qquad (A3,4)$$

nous écrivons cette relation sous la forme suivante :

$$R_i\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}\underset{\sim}{R}_i) \qquad (A3,5)$$

où $\vec{r}$ est un vecteur ligne de coordonnées x,y,z. ψ est une fonction quelconque de x,y,z.
Cette relation montre que les matrices $\underset{\sim}{R}_i$ forment une représentation pour les opérations R_i.
La transformation des coordonnées d'espace associée à (A3,5) est alors :

$$\vec{r}' = \underset{\sim}{R}_i\vec{r} \qquad (A3,6)$$

où $\vec{r}$ est maintenant un vecteur colonne donnant les coordonnées du point $\vec{r}$. Nous n'utiliserons pas de notations différentes pour les vecteurs lignes et les vecteurs colonnes mais nous considérerons $\underset{\sim}{R}_i$ comme une dyade, de sorte que $\underset{\sim}{R}_i\vec{r}$ et $\vec{r}\underset{\sim}{R}_i$ aient tous les deux un sens.

Pour une opération du groupe spatial, correspondant à la transformation linéaire :

$$\vec{r}' = \underset{\sim}{R}_i(\vec{r}-\vec{L}_i) \qquad (A3,7)$$

$\vec{L}_i$ est un vecteur du réseau réel.
Nous avons, d'après la méthode de Slater[69] :

$$\{R_i|\vec{L}_i\}\ \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}\ \underset{\sim}{R}_i + \vec{L}_i) \qquad (A3,8)$$

A l'aide des relations (A3,7) ou (A3,8) nous trouvons la règle de multiplication suivante :

$$\{R_i|\vec{L}_i\}\ \{R_j|\vec{L}_j\} = \{R_iR_j|\vec{L}_{i\sim}R_j + \vec{L}_j\} \qquad \text{(A3,9)}$$

Cette règle de multiplication est la même que celle de Zachariasen[84] mais elle est différente de la convention de Seitz :

$$[R_i|\vec{L}_i]\ [R_j|\vec{L}_j] = [R_iR_j|R_{i\sim}\vec{L}_j + \vec{L}_i] \qquad \text{(A3,10)}$$

cette différence est due au fait que dans la convention de Seitz l'opération $[R_i|\vec{L}_i]$ est associée à la transformation linéaire :

$$\vec{r}' = R_i\vec{r} + \vec{L}_i \qquad \text{(A3,11)}$$

L'avantage de la définition (A3,7) et (A3,8) a été démontré par Slater[69].

En utilisant la relation (A3,8) nous obtenons l'effet de deux opérations successives sur une onde plane :

$$\{R_i|\vec{\tau}_i\}\ \{R_j|\vec{\tau}_j\}\ e^{i\vec{y}.\vec{r}} = a_{ij}\ \{R_iR_j|\vec{\tau}_{ij}\}\ e^{i\vec{y}.\vec{r}} \qquad \text{(A3,12)}$$

où $\vec{\tau}_i$, $\vec{\tau}_j$ et $\vec{\tau}_{ij}$ sont des translations non primitives associées à R_i, R_j et R_iR_j respectivement. Les coefficients a_{ij} sont définis par :

$$a_{ij} = \exp\ [i\vec{y}.(\vec{\tau}_{i\sim}R_j + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_{ij})] \qquad \text{(A3,13)}$$

Les facteurs de phase a_{ij} sont tabulés dans le tableau III. Ils sont les mêmes pour le cas 1 et pour le cas 2.

Nous allons maintenant décrire les matrices pour les représentations irréductibles du groupe spatial O_h^4. Au point

Γ et suivant les lignes Δ, Σ et Λ elles sont obtenues à partir des résultats pour le groupe spatial O_h. On les construit en multipliant par exp $(i\vec{y}.\vec{\tau}_i)$ les matrices des opérations auxquelles sont associées des translations non primitives $\vec{\tau}_i$.

Les représentations irréductibles pour le point R sont les mêmes que pour le point Γ. Pour les points X, M, Z, S et T les représentations irréductibles sont groupées dans les tableaux IV à VIII. Le tableau IX donne les relations de compatibilité pour des points de la surface de la zone de Brillouin.

Afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux de Kovalev[35], le tableau X donne la correspondance entre les deux notations ; celle que nous utilisons ici et qui est le même que celle donnée par Slater[69], R_i, et celle donnée par Kovalev[35], h_i. Par exemple, l'opération R_6 correspond à h_{12}. La correspondance est telle que R_6 et h_{12} effectuent la même rotation dans l'espace; par conséquent :

$$R_6\psi(\vec{r}) = h_{12}\psi(\vec{r}) \qquad \text{(A3,14)}$$

Il est à noter que Slater[69] donne l'effet des opérations sur des fonctions alors que Kovalev[35] donne l'effet sur les coordonnées.

Soit une fonction $U_{\vec{y}}(\vec{r})$ périodique avec la périodicité du réseau de Bravais. Alors la fonction :

$$\psi_{\vec{y}}(\vec{r}) = e^{i\vec{y}\vec{r}}\, U_{\vec{y}}(\vec{r}) \qquad \text{(A3,15)}$$

est associée au point $\vec{y}$ de la zone de Brillouin, aussi bien dans la notation de Slater que dans celle de Kovalev.

Si les fonctions .... ψ_{yr} .... ψ_{ys} engendrent une représentation irréductible pour le vecteur $\vec{y}$ en question, alors dans les tables de Kovalev nous pouvons trouver les éléments de matrice a_{sr} définis par :

$$[R_i|\vec{\tau}_i]\ \psi_{yr} = e^{-i\vec{y}.\vec{\tau}_i} \sum_s a_{sr}\ \psi_{ys} \qquad \text{(A3,16)}$$

La matrice a_{sr} forme une représentation " pondérée " pour le groupe ponctuel en question. D'après les relations (A3,7) et (A3,11) les opérations $\{R_i|\vec{\tau}_i\}$ et $[R_i|\vec{\tau}_i]$ sont différentes. Donc les matrices correspondant à $\{R_i|\vec{\tau}_i\}$ ne sont pas celles de (A3,16) mais les matrices définies par les éléments A_{sr} dans la relation suivante :

$$\{R_i|\vec{\tau}_i\}\ \psi_{yr} = \sum_s A_{sr}\ \psi_{ys} \qquad \text{(A3,17)}$$

On peut montrer que ces deux matrices A_{sr} et a_{sr} satisfont une relation simple si toutes les opérations R_i^2 n'ont aucune translation non primitive associée, alors :

$$A_{sr}(R_i|\vec{\tau}_i) = e^{iy.\vec{\tau}i}\ \underset{\sim}{R}i\ a_{sr}(R_i|\vec{\tau}_i) \qquad \text{(A3,18)}$$

Pour le groupe spatial O_h^4 cette condition est satisfaite et la relation (A3,18) a été utilisée pour établir la correspondance entre les notations de Kovalev et les présentes. Les matrices présentées ici sont équivalentes mais pas identiques aux matrices définies par (A3,18).

Cas 1 :	Oxygène à l'origine et sur huit sommets de la cellule élémentaire. Les ions de cuivre sont aux points : $(a/4)(i+j+k), (a/4)(-i-j+k), (a/4)(i-j-k)$ et $(a/4)(-i+j-k)$
Cas 2 :	Oxygène aux positions $(a/4)(i+j+k)$ et cuivre aux positions suivantes : origine, $(\pm a/2)(i \pm k), (\pm a/2)(j \pm k)$ et $(\pm a/2)(i \pm j)$.

Tableau I

Positions des ions dans la structure cuprite (Cu_2O). Deux ions d'oxygène et quatre ions de cuivre sont contenus dans la cellule élémentaire.

Co-ensemble	Opérations R_i	$r_o R_i - r_o$	Cas 1 $\vec{\tau}_i$	Cas 2 $\vec{\tau}_i$
$C_{3v}R_1$	1,5,9,19,21,23	0	0	0
$C_{3v}R_2$	2,8,11,20,16,17	$-(t_2+t_3)/2$	0	$-(t_2+t_3)/2$
$C_{3v}R_3$	3,6,12,13,22,18	$-(t_1+t_3)/2$	0	$-(t_1+t_3)/2$
$C_{3v}R_4$	4,7,10,14,15,24	$-(t_1+t_2)/2$	0	$-(t_1+t_2)/2$
	Opérations R'_i			
$C_{3v}R'_1$	1,5,9,19,21,23	$-(t_1+t_2+t_3)/2$	$(t_1+t_2+t_3)/2$	0
$C_{3v}R'_2$	2,8,11,20,16,17	$-t_1/2$	"	$(t_2+t_3)/2$
$C_{3v}R'_3$	3,6,12,13,22,18	$-t_2/2$	"	$(t_1+t_3)/2$
$C_{3v}R'_4$	4,7,10,14,15,24	$-t_3/2$	"	$(t_1+t_2)/2$

Tableau II

Translations non primitives $\vec{\tau}_i$ associées aux opérations R_i pour les cas 1 et 2. $\vec{r}_o = (\vec{t}_1+\vec{t}_2+\vec{t}_3)/4$ implique la relations suivante :

$\vec{\tau}_i$ (cas 2) = $\vec{r}_o R_i - \vec{r}_o + \vec{\tau}_i$ (cas 1).

1. Premier opérateur non primé, pas de facteur supplémentaire.
2. Premier opérateur primé, second opérateur dans $C_{3v}R_1$ ou $C_{3v}R'_1$ pas de facteur supplémentaire.
3. Premier opérateur primé, second opérateur dans $C_{3v}R_2$ ou $C_{3v}R'_2$ les facteurs sont $\exp(-2\pi i(p_2+p_3))$ et $\exp(2\pi i(p_2+p_3))$ respectivement.
4. Premier opérateur primé, second opérateur dans $C_{3v}R_3$ ou $C_{3v}R'_3$ les facteurs sont $\exp(-2\pi i(p_1+p_3))$ et $\exp(2\pi i(p_1+p_3))$ respectivement.
5. Premier opérateur primé, second opérateur dans $C_{3v}R_4$ ou $C_{3v}R'_4$ les facteurs sont $\exp(-2\pi i(p_1+p_2))$ et $\exp(2\pi i(p_1+p_2))$ respectivement.

Tableau III

Facteurs supplémentaires dans la table de multiplication pour le groupe O_h^4 de la structure cuprite.

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_{13}	R_{14}	R_{19}	R_{20}	R'_1	R'_2	R'_3	R'_4	R'_{13}	R'_{14}	R'_{19}	R'_{20}
$(X_1)_{11}$	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	i	i	1	0	0
$(X_1)_{21}$	0	0	-i	-i	-i	-i	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1
$(X_1)_{12}$	0	0	i	i	i	i	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1
$(X_1)_{22}$	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	-i	-i	-i	-i	0	0
$\chi(X_1)$	2	2	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
$(X_2)_{11}$	1	1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	i	i	-i	-i	0	0
$(X_2)_{21}$	0	0	-i	-i	i	i	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	-1
$(X_2)_{12}$	0	0	i	i	-i	-i	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	-1
$(X_2)_{22}$	1	1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	-i	-i	i	i	0	0
$\chi(X_2)$	2	2	0	0	0	0	-2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
$(X_3)_{11}$	1	-1	0	0	i	-i	0	0	0	0	-i	i	0	0	1	-1
$(X_3)_{21}$	0	0	i	-i	0	0	1	-1	1	-1	0	0	-i	i	0	0
$(X_3)_{12}$	0	0	-i	i	0	0	1	-1	1	-1	0	0	i	-i	0	0
$(X_3)_{22}$	1	-1	0	0	-i	i	0	0	0	0	i	-i	0	0	1	-1
$\chi(X_3)$	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	-2
$(X_4)_{11}$	1	-1	0	0	-i	i	0	0	0	0	-i	i	0	0	-1	1
$(X_4)_{21}$	0	0	-i	i	0	0	1	-1	-1	1	0	0	-i	i	0	0
$(X_4)_{12}$	0	0	i	-i	0	0	1	-1	-1	1	0	0	i	-i	0	0
$(X_4)_{22}$	1	-1	0	0	i	-i	0	0	0	0	i	-i	0	0	-1	1
$\chi(X_4)$	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	2

Tableau IV

Représentations irréductibles au point X, où $p_1=1/2, p_2=p_3=0$

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_{17}	R_{18}	R_{23}	R_{24}	R'_1	R'_2	R'_3	R'_4	R'_{17}	R'_{18}	R'_{23}	R'_{24}
$(M_1)_{11}$	1	0	0	1	0	0	1	1	0	i	i	0	i	i	0	0
$(M_1)_{21}$	0	-i	-i	0	-i	-i	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1
$(M_1)_{12}$	0	i	i	0	i	i	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1
$(M_1)_{22}$	1	0	0	1	0	0	1	1	0	-i	-i	0	-i	-i	0	0
$\chi(M_1)$	2	0	0	2	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
$(M_2)_{11}$	1	0	0	1	0	0	-1	-1	0	i	i	0	-i	-i	0	0
$(M_2)_{21}$	0	-i	-i	0	i	i	0	0	1	0	0	1	0	0	-1	-1
$(M_2)_{12}$	0	i	i	0	-i	-i	0	0	1	0	0	1	0	0	-1	-1
$(M_2)_{22}$	1	0	0	1	0	0	-1	-1	0	-i	-i	0	i	i	0	0
$\chi(M_2)$	2	0	0	2	0	0	-2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
$(M_3)_{11}$	1	0	0	-1	0	0	1	-1	1	0	0	-1	0	0	1	-1
$(M_3)_{21}$	0	-1	1	0	1	-1	0	0	0	-1	1	0	1	-1	0	0
$(M_3)_{12}$	0	-1	1	0	-1	1	0	0	0	1	-1	0	1	-1	0	0
$(M_3)_{22}$	1	0	0	-1	0	0	-1	1	-1	0	0	1	0	0	1	-1
$\chi(M_3)$	2	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	-2
$(M_4)_{11}$	1	0	0	-1	0	0	1	-1	-1	0	0	1	0	0	-1	1
$(M_4)_{21}$	0	1	-1	0	-1	1	0	0	0	-1	1	0	1	-1	0	0
$(M_4)_{12}$	0	1	-1	0	1	-1	0	0	0	1	-1	0	1	-1	0	0
$(M_4)_{22}$	1	0	0	-1	0	0	-1	1	1	0	0	-1	0	0	-1	1
$\chi(M_4)$	2	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	2

Tableau V

Représentations irréductibles au point M, où $p_1=p_2=1/2$ et $p_3=0$

	R_1	R_3	R'_2	R'_4
$(Z_1)_{11}$	1	1	0	0
$(Z_1)_{21}$	0	0	-a	a
$(Z_1)_{12}$	0	0	a	-a
$(Z_1)_{22}$	1	-1	0	0
$\chi(Z_1)$	2	0	0	0

Tableau VI

Représentations irréductibles le long de la ligne Z, où $p_1=1/2$, $p_2=p$, $p_3=0$ et $a = i\exp(\pi ip)$.

	R_1	R_{19}	R'_2	R'_{20}
S_1	1	1	ia	ia
S_2	1	1	-ia	-ia
S_3	1	-1	ia	-ia
S_4	1	-1	-ia	ia

Tableau VII

Représentations irréductibles le long de la ligne S, où $p_1=1/2$, $p_2=p_3=p$ et $a = i\exp(2\pi ip)$.

	R_1	R_4	R_{23}	R_{24}	R'_2	R'_3	R'_{17}	R'_{18}
(T_1)	1	1	1	1	ia	ia	ia	ia
(T_2)	1	1	1	1	-ia	-ia	-ia	-ia
(T_3)	1	1	-1	-1	ia	ia	-ia	-ia
(T_4)	1	1	-1	-1	-ia	-ia	ia	ia
$(T_5)_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0
$(T_5)_{21}$	0	0	0	0	a	-a	-a	a
$(T_5)_{12}$	0	0	0	0	-a	a	-a	a
$(T_5)_{22}$	1	-1	-1	1	0	0	0	0
$\chi(T_5)$	2	-2	0	0	0	0	0	0

Tableau VIII

Représentations irréductibles le long de la ligne T, où $p_1=p_2=1/2$ et $p_3=p$.

R_1	R_2	R_{12}	R_{15}	R_{25}	R'_1	R'_2	R'_{12}	R'_{15}	R'_{25}
Δ_1	Δ_2	Δ_3	$\Delta_1\Delta_3$	$\Delta_2\Delta_3$	Δ_2	Δ_1	Δ_3	$\Delta_2\Delta_3$	$\Delta_1\Delta_3$
S_1	S_3	S_1S_3	$S_1S_3S_4$	$S_1S_2S_3$	S_2	S_4	S_2S_4	$S_2S_3S_4$	$S_1S_2S_4$
T_1	T_3	T_1T_3	T_3T_5	T_1T_5	T_2	T_4	T_2T_4	T_4T_5	T_2T_5

X_1	X_2	X_3	X_4
$\Delta_1\Delta'_2$	$\Delta_2\Delta'_1$	Δ_5	Δ_5
Z_1	Z_1	Z_1	Z_1
S_1S_2	S_3S_4	S_1S_4	S_2S_3

M_1	M_2	M_3	M_4
$\Sigma_1\Sigma_3$	$\Sigma_2\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2$	$\Sigma_3\Sigma_4$
Z_1	Z_1	Z_1	Z_1
T_1T_2	T_3T_4	T_5	T_5

Tableau IX

Relations de compatibilité pour des points sur la surface de la zone de Brillouin du groupe O_h^4 cuprite

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
h_1	h_2	h_3	h_4	h_9	h_{12}	h_{10}	h_{11}	h_5	h_7	h_8	h_6

R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}
h_{44}	h_{43}	h_{46}	h_{48}	h_{39}	h_{38}	h_{41}	h_{42}	h_{45}	h_{47}	h_{37}	h_{40}

Tableau X

Correspondance entre les notations de Slater et de Kovalev pour les opérations de symétrie des groupes cubiques. h_j est la notation de Kovalev correspondant à la notation R_i de Slater. A R_i' correspond h_{j+24} ou h_{j-24}.

(a)	X_1	X_2	X_3	X_4	M_1	M_2	M_3	M_4	Z_1
(b)	X_3	X_4	X_1	X_2	M_4	M_3	M_1	M_2	Z_1

(a)	S_1	S_2	S_3	S_4	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
(b)	S_4	S_1	S_2	S_3	T_4	T_1	T_2	T_3	T_5

Tableau XI

Correspondance entre les présentes notations (a) et celles de Kovalev (b) pour des points sur la surface de la zone de Brillouin de la structure cuprite.

$$\Gamma_{15} = \Gamma_{10}^{(3)} = \Delta_1^{(1)} + \Delta_5^{(2)}, \Sigma_1^{(1)} + \Sigma_3^{(1)} + \Sigma_4^{(1)}, \Lambda_1^{(1)} + \Lambda_3^{(2)}$$

$$\Gamma_{25}' = \Gamma_{4}^{(3)} = \Delta_4^{(1)} + \Delta_5^{(2)}, \Sigma_1^{(1)} + \Sigma_2^{(1)} + \Sigma_4^{(1)}, \Lambda_1^{(1)} + \Lambda_3^{(2)}$$

$$\Gamma_2' = \Gamma_7^{(1)} = \Delta_4^{(1)} \quad , \Sigma_4^{(1)} \quad , \Lambda_1^{(1)}$$

$$\Gamma_{12}' = \Gamma_8^{(2)} = \Delta_2^{(1)} + \Delta_4^{(1)}, \Sigma_2^{(1)} + \Sigma_4^{(1)} \quad , \Lambda_3^{(2)}$$

$$\Gamma_{25} = \Gamma_9^{(3)} = \Delta_3^{(1)} + \Delta_5^{(2)}, \Sigma_1^{(1)} + \Sigma_2^{(1)} + \Sigma_3^{(1)}, \Lambda_2^{(1)} + \Lambda_3^{(2)}$$

$$X_4^{(2)} = \Delta_2^{(1)} + \Delta_3^{(1)} \qquad M_1^{(2)} = \Sigma_1^{(1)} + \Sigma_2^{(1)}$$

$$X_3^{(2)} = \Delta_1^{(1)} + \Delta_4^{(1)} \qquad M_2^{(2)} = \Sigma_3^{(1)} + \Sigma_4^{(1)}$$

$$X_1^{(2)} = \Delta_5^{(2)} \qquad M_3^{(2)} = \Sigma_2^{(1)} + \Sigma_3^{(1)}$$

$$X_2^{(2)} = \Delta_5^{(2)} \qquad M_4^{(2)} = \Sigma_1^{(1)} + \Sigma_4^{(1)}$$

Tableau XII

Relations de compatibilité entre différentes représentations irréductibles du groupe O_h^4 d'après les notations de Kovalev[35]. Pour le point Γ seules les représentations figurant dans la décomposition de la représentation des vibrations ont été considérées.

APPENDICE A4

PRINCIPES DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

Nous allons considérer uniquement le point de vue semi-classique de la diffusion des neutrons par les cristaux. La section efficace de diffusion est alors donnée par le carré du module de l'intégrale sur le temps des amplitudes des ondes diffusées par les centres individuels de diffusion. La section efficace différentielle du cristal est donnée par[91] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k_o} |F(\vec{Q},\omega)|^2 \qquad (A4,1)$$

où

$$|F|^2 = |\int_o^T dt \sum_\ell b_\ell(t) \exp\{i(\vec{Q}.\vec{r}_\ell(t) - \omega t)\}|^2 \qquad (A4,2)$$

avec T = durée de l'expérience (normalement $T \to \infty$) ; les autres quantités sont définies dans le tableau (A4,1). Pour le cas des phonons nous pouvons ignorer la dépendance en temps des longueurs de diffusion b_ℓ.

L'information concernant l'échantillon est contenue dans le facteur de structure généralisé $F(\vec{Q},\omega)$; il est à noter que $|F(\vec{Q},\omega)|^2$ ne dépend des énergies et moments des neutrons ou des angles de diffusion, etc... que par l'intermédiaire du transfert de moment $\vec{Q}$ et d'énergie $\hbar\omega$. Ce fait est extrêmement important pour les expériences.

Supposons que les sites atomiques peuvent être subdivisés en différents types caractérisés par l'indice K, avec N_K atomes de type K, numérotés à l'aide de l'indice L. Si la longueur de diffusion b_ℓ fluctue de site en site pour des raisons de spin ou de désordre isotopique, on peut démontrer que l'équation (A4,2) se sépare en deux parties :

- Une partie de diffusion cohérente $|F_{coh}(\vec{Q},\omega)|^2$ dépendant

de la moyenne des longueurs de diffusion.

$$\bar{b}_K = \frac{1}{N_K} \sum_L^{N_K} b_\ell \qquad (A4,3)$$

La diffusion cohérente associée montre des effets d'interférences entre différents atomes. La quantité $\sigma_{coh} = 4\pi(\bar{b}_K)^2$ est la section efficace de diffusion cohérente.

- Une partie de diffusion incohérente donnée par :

$$\Gamma_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{N} \sum_K |\overline{b_K^2} - (\bar{b}_K)^2| \cdot \sum_L \left| \int_0^T dt \exp\{i(\vec{Q}.\vec{r}_\ell(t) - \omega t)\} \right|^2 \qquad (A4,4)$$

cette partie ne montre pas d'effets d'interférence. La quantité $\sigma_{inc}^{(K)} = 4\pi(\overline{b_K^2} - (\bar{b}_K)^2)$ est la section efficace de diffusion incohérente.

Pour un cristal, la position du ℓ-ième atome peut s'écrire (dans l'approximation harmonique) :

$$\vec{r}_\ell(t) = \vec{R}_L + \vec{R}_K + \vec{u}_\ell(t)$$

$$\vec{u}_\ell(t) = (2NM_K)^{-1/2} \sum_s \sum_v A_s \vec{\xi}(s,K) T(s,v,L) \qquad (A4,5)$$

avec

$$T(s,v,L) = \{\exp i(\vec{y}.\vec{R}_L - \omega_s t + \phi_v) + \exp -i(\vec{y}.\vec{R}_L + \omega_s t + \phi_v)$$

$$-i\{\exp i(\vec{y}.\vec{R}_L + \omega_s t + \phi_v) - \exp -i(\vec{y}.\vec{R}_L + \omega_s t + \phi_v)$$

$|\vec{y}|$ étant limité à la moitié de la zone de Brillouin. L'indice v somme sur les populations des modes s. Les phases ϕ_v sont arbitraires, permettent l'addition des intensités des différents quanta au lieu de leur amplitude.

Si l'on introduit ces expressions dans la relation (A4,2) et si l'on développe les exponentielles en puissances de u_ℓ, on trouve des termes correspondant à des mécanismes sans phonons (diffusion élastique ou de Bragg), à un phonon, deux phonons, etc... Si l'on se limite aux deux premiers termes, on

trouve :

$$|F(\vec{Q},\omega)|^2 = (2\pi)^3 \frac{N}{V} \{ |F_o(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q}-2\pi\vec{\tau}) \delta(\omega) + \sum_{s,v} |g_s(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q}\pm\vec{y}-2\pi\vec{\tau}) \delta(\omega\pm\omega_s) + \ldots \} \quad (A4,6)$$

où $$F_o(\vec{Q}) = \sum_K \bar{b}_K \exp\{i\vec{Q}.\vec{R}_K\} \exp(-W_R(\vec{Q})) \quad (A4,7)$$

est le facteur de structure pour la diffusion élastique, et :

$$g_s(\vec{Q}) = \sum_K \frac{\bar{b}_K(\vec{Q}.\vec{\xi}(s,K)\hbar)^{1/2}}{(2NM_K\,\omega_s)^{1/2}} \exp\{i\vec{Q}.\vec{R}_K\} \exp\{-W_R(\vec{Q})\} \quad (A4,8)$$

est le facteur de structure pour la diffusion inélastique par un phonon. Le facteur de Debye-Waller peut s'exprimer sous la forme :

$$\exp\{-W_R(\vec{Q})\} = \exp\{-\frac{1}{2}(\vec{Q}.\vec{u}_K)^2\} \quad (A4,9)$$

où $\vec{u}_K$ est défini par $\vec{u}_K^2 = < \vec{u}_1^2(t) >$.

Les règles de sélection pour la diffusion de Bragg sont :

$$\vec{Q} = \vec{k}_o - \vec{k}' = 2\pi\vec{\tau} \text{ et } \hbar\omega = E_o - E' \quad (A4,10)$$

alors que pour la diffusion par un phonon, elles s'écrivent :

$$\vec{Q} = \vec{k}_o - \vec{k}' = 2\pi\vec{\tau}-\vec{y} \text{ et } \pm\hbar\omega_s = E_o - E' \quad (A4,11)$$

où le signe + a été ommis dans l'expression pour les moments, car $\vec{y}$ peut prendre des valeurs dans la totalité de la zone de Brillouin

La représentation graphique de ces règles de sélection est possible ; elle est d'une grande utilité pour les expériences. La figure (A4,1) montre la construction d'Ewald pour la diffusion

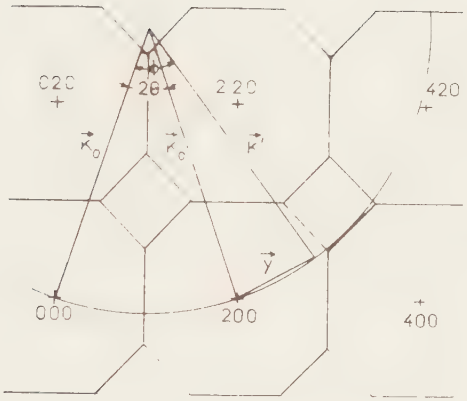


Figure A4,1

Réseau réciproque d'une structure cubique à faces centrées montrant la construction d'Ewald pour la réflection de Bragg

élastique. Pour la diffusion inélastique, on peut montrer que les relations (A4,11) associées à la relation de dispersion $\nu = \nu(\vec{y})$ ont toujours au moins une solution. Cependant, les longueurs de $\vec{k}_o$ et $\vec{k}'$ sont en général très différentes ; la surface de diffusion (l'équivalent de la sphère d'Ewald) peut ne pas passer par des points de l'espace réciproque. D'une manière générale, son allure est compliquée, la figure (A4,2) montre la construction pour des surfaces et des courbes de dispersion hypothétiques.

Ces représentations graphiques ont l'avantage de visualiser les positions relatives des vecteurs $\vec{Q}$, $\vec{\tau}$ et $\vec{\xi}$. Il est en effet important de savoir quel est le vecteur de polarisation $\vec{\xi}$ du phonon impliqué par le produit scalaire $|\vec{Q}.\vec{\xi}|$ apparaissant dans le facteur de structure.

Du point de vue expérimental, on doit mettre à profit les règles de sélection des variables naturelles de la diffusion qui sont le transfert de moment $\vec{Q}$ et d'énergie $\hbar\omega$. Plusieurs méthodes ont déjà été utilisées ou proposées. Nous nous limiterons à une description rapide de l'une d'elles, la méthode à $\vec{Q}$-constant.

Afin de mesurer des courbes de dispersion, on désire déterminer les fréquences des phonons pour des valeurs choisies du vecteur d'onde réduit $\vec{y}$. L'identification de la branche de phonons nécessite une position particulière de $\vec{Q}$ dans l'espace réciproque. Les spectromètres à cristaux permettent d'effectuer ces mesures. La figure (A4,3) montre le schéma de principe d'un spectromètre à cristaux à trois axes. Le premier cristal sert de monochromateur alors que le deuxième sert d'analyseur pour les énergies des neutrons. Les quatre variables sont les suivantes :

- L'angle $2\theta_m$ qui détermine E_o à l'aide de la loi de Bragg
- L'angle $2\theta_A$ qui détermine E'
- L'angle ϕ de diffusion
- L'angle ψ d'orientation de l'échantillon cristallin.

Toutes ces variables peuvent varier continuement, et indépendamment durant l'expérience.

Un tel spectromètre permet un grand nombre de types de mesures, en particulier les suivantes :

Figure A4,2

Réseau réciproque d'une structure cubique à faces centrées et surfaces de diffusion pour des courbes de dispersion hypothétiques.

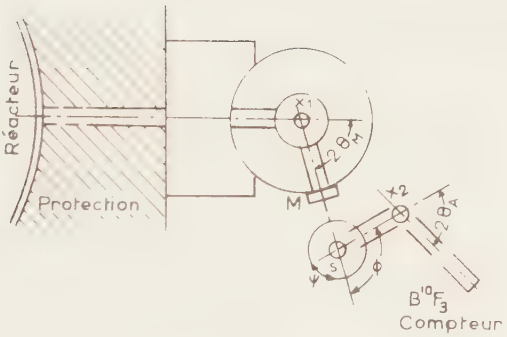


Figure A4,3

Schéma de principe d'un spectromètre à cristaux à trois axes pour les expériences de diffusion de neutrons

1° E_o et E' fixes, Φ et ψ variables de sorte que l'on décrive une ligne droite dans la direction voulue de l'espace des $\vec{Q}$. Cette méthode est particulièrement utile pour étudier les phonons acoustiques pour des faibles valeurs de $\vec{y}$.

2° E_o fixe, $2\theta_A$, Φ et ψ variables de telle sorte que $\vec{Q}$ reste fixe à une valeur déterminée dans l'espace réciproque. Comme $2\theta_A$ varie, E' varie permettant une mesure de la distribution de l'énergie à la valeur de $\vec{Q}$ choisie.

3° $2\theta_A$ fixe (c'est-à-dire E' et $|k'|$), Φ , ψ et $2\theta_m$ variables (c'est-à-dire E_o et $|k_o|$) de sorte que $\vec{Q}$ reste fixe à une valeur déterminée. On obtient aussi la distribution de l'énergie au point $\vec{Q}$.

La méthode à $\vec{Q}$-constant correspond donc à une analyse en énergie pour un vecteur d'onde fixe. A l'inverse la méthode à ν-constant correspond à une analyse en module du vecteur d'onde. La figure (A4,4) montre l'analogue optique de la méthode à $\vec{Q}$-constant, avec analyseur fixe.

Les mesures que nous avons effectuées sur le chlorure cuivreux à l'aide du spectromètre à cristaux à trois axes, du C.E.A. de Saclay, correspondait à ces deux méthodes, à $\vec{Q}$-constant et à ν-constant.

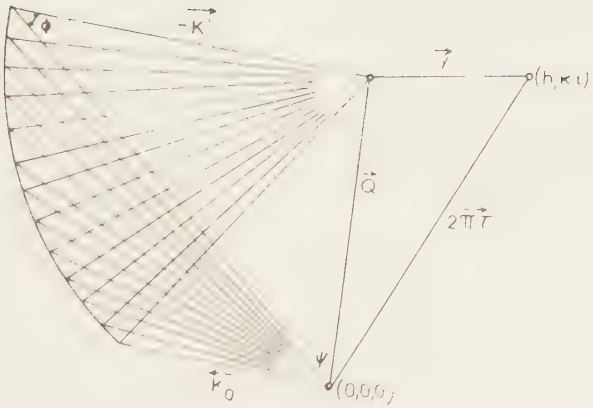


Figure A4,4

L'analogue optique de la méthode à Q-constant avec analyseur fixe

$\vec{k}$ vecteur d'onde des neutrons	$\vec{k}_o$: neutrons incidents $\vec{k}'$: neutrons diffusés
E énergie des neutrons	E_o : neutrons incidents E' : neutrons diffusés

$\hbar\omega = E_o - E'$

$\vec{Q} = \vec{k}_o - \vec{k}'$ vecteur d'onde de transfert des neutrons vers le système.

$|\vec{Q}_o| = |\vec{k}_o - \vec{k}'_o| = 2k_o \sin(\Phi/2)$ vecteur d'onde de transfert pour la diffusion élastique.

Φ angle de diffusion

ψ angle de $\vec{k}_o$ par rapport à un axe cristallin dans un plan de symétrie

$b_\ell (=b_K)$ longueur de diffusion des neutrons pour le ℓ-ième atome

$\ell = (L,K)$ indice du K-ième atome dans la L-ième cellule

n nombre d'atomes dans la cellule primitive

N nombre de cellules primitives dans le cristal

V volume de la cellule primitive

$\vec{y}$ vecteur d'onde d'une vibration du réseau, limité à la première zone de Brillouin

j numéro de la branche de phonons dans les courbes de dispersion

$s = (\vec{y},j)$ identifie le mode de vibration pour le vecteur d'onde $\vec{y}$ et la branche j

R_ℓ position d'équilibre du ℓ-ième atome

R_L position de l'origine de la L-ième cellule primitive

R_K position du K-ième atome dans la cellule primitive par rapport à l'origine de la cellule

$\vec{\xi}(s,K)$ vecteur de polarisation du mode s pour l'atome K

M_K masse du K-ième atome

A_s amplitude du s-ième mode.

Tableau A4,1

Signification des différents symboles utilisés dans l'appendice A4.

APPENDICE A5

METHODE D'EXTRAPOLATION POUR LE CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DES FREQUENCES

La fonction de distribution des fréquences $g(\nu)$ des modes normaux de vibrations des cristaux est d'une grande importance pour la compréhension de plusieurs propriétés des solides, par exemple les propriétés thermodynamiques, la supraconductivité, les spectres infrarouges et Raman du second ordre, etc... Pour des cristaux cubiques, on peut obtenir $g(\nu)$ directement par l'expérience à l'aide de la diffusion inélastique incohérente de neutrons thermiques (voir appendice A4).

On peut aussi calculer $g(\nu)$ à partir des données de diffusion inélastique cohérente de neutrons qui nous permet de connaitre les courbes de dispersion des phonons dans le cristal. Afin d'effectuer ce calcul il nous faut déterminer un modèle permettant de reproduire de façon satisfaisante les courbes de dispersion et les constantes élastiques. Dans toute la suite, nous supposerons l'existence d'un tel modèle qui doit fournir la matrice dynamique en tout point $\vec{y}$ de la zone de Brillouin.

Plusieurs méthodes de calcul de $g(\nu)$ ont déjà été exposées, par exemple par Maradudin, Montroll et Weiss[98]. La plus directe et la plus simple est la méthode d'échantillonnage selon laquelle on détermine les valeurs propres de la matrice dynamique pour un certain nombre (le plus grand possible) de points uniformément distribués dans la partie irréductible de la zone de Brillouin. La principale objection contre cette méthode est qu'elle est lente puisque pour l'obtention d'une fonction $g(\nu)$ raisonablement acceptable, il faut un grand nombre de diagonalisations de la matrice dynamique.

Dans cet appendice, nous exposerons la méthode mise au point par Gillat et al.[42,43] permettant la détermination de $g(\nu)$ avec une grande précision absolue et capable de faire apparaître des détails comme des points critiques ou des change-

ments abrupts de la fonction. Nous considérerons le cas de cristaux cubiques ; il est néanmoins possible d'étendre cette méthode pour d'autres structures.

Nous supposons donc qu'un modèle de constantes de forces est connu et que les éléments $D^{\circ}_{ij}(\vec{y})$ de la matrice dynamique sont connus pour toute valeur du vecteur d'onde $\vec{y}$; i et j indiquent les indices des 3r x 3r éléments de matrice, r = le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire. Nous supposons que les masses sont incluses dans $D(\vec{y})$. Afin d'obtenir les fréquences correspondant à $\vec{y}$, on doit résoudre l'équation séculaire suivante :

$$D^{\circ}_{ij}(\vec{y}) - 4\pi^2 \nu^2_{oi} \delta_{ij} = 0 \qquad (A5,1)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Les relations de dispersion en $\vec{y}$ seront satisfaites par les 3r valeurs propres obtenues par la résolution de (A5,1). Si l'on appelle $U(\vec{y})$ la matrice unitaire (orthogonale s'il existe un centre d'inversion) qui diagonalise la matrice $D^{\circ}(\vec{y})$, la solution pour les valeurs propres peut s'écrire :

$$U^{+}(\vec{y}) D^{\circ}(\vec{y}) U(\vec{y}) = \Lambda^{\circ}(\vec{y}) \qquad (A5,2)$$

où $\Lambda^{\circ}(\vec{y})$ est une matrice diagonale satisfaisant la relation suivante :

$$\Lambda^{\circ}_{jj}(\vec{y}) = 4\pi^2 \nu^2_{oj}(\vec{y}) \qquad (A5,3)$$

$$(j = 1, 2, \ldots 3r)$$

L'idée de la méthode d'extrapolation est de résoudre le problème des valeurs propres pour un certain nombre de points de l'espace réciproque (assez rapprochés) et de trouver les solutions pour les points intermédiaires par un développement de Taylor autour de chaque point, pour chaque valeur propre. Par cette extrapolation linéaire on peut atteindre pratiquement tous

les points de l'espace réciproque. Afin d'effectuer cette extrapolation, il nous faut connaître le gradient de la fréquence $\nu_j(\vec{y})$. Parmi les différentes méthodes de détermination du gradient, la plus rapide est une méthode numérique selon laquelle on donne un petit accroissement à chacune des composantes cartésiennes du vecteur d'onde $\vec{y}$; on définit ainsi trois matrices dynamiques légèrement modifiées $D^{\alpha}(\vec{y}+\vec{e}_{\alpha}\delta y_{\alpha})$, où $\vec{e}_{\alpha}$ est un vecteur unitaire suivant la α-ième composante cartésienne de $\vec{y}$ et δy_{α} un petit accroissement. Nous calculons alors la matrice différence :

$$\Delta^{\alpha}_{ij}(\vec{y}) = D^{\alpha}_{ij}(\vec{y}+\vec{e}_{\alpha}\delta y_{\alpha}) - D^{\circ}_{ij}(\vec{y}) \qquad (A5,4)$$

En appliquant une méthode de perturbations nous obtenons :

$$\epsilon^{\alpha}_{j} = \Delta^{1\alpha}_{jj} + \sum_{i\neq j} \frac{(\Delta^{1\alpha}_{ij})^2}{\Lambda^{\circ}_{jj}-\Lambda^{\circ}_{ii}} + \ldots \qquad (A5,5)$$

où ϵ^{α}_{j} est le changement de la j-ième valeur propre de $D^{\circ}(\vec{y})$, lorsque la α-ième composante de $\vec{y}$ est changée de δy_{α} . L'élément $\Delta^{1\alpha}_{ij}(\vec{y})$ est donné par :

$$\Delta^{1\alpha}_{ij}(\vec{y}) = \{U^{+}(\vec{y})\Delta^{\alpha}(\vec{y})U(\vec{y})\}_{ij} \qquad (A5,6)$$

au premier ordre d'approximation. Gillat et al.[42,43] ont montré que ϵ^{α}_{j} peut être approché par $\Delta^{1\alpha}_{jj}$ à un bon degré d'approximation, de sorte que l'équation (A5,5) s'écrit :

$$\epsilon^{\alpha}_{j} = \Delta^{1\alpha}_{jj}(\vec{y}) \qquad (A5,7)$$

En utilisant les équations (A5,7) et (A5,3) on trouve :

$$(\overrightarrow{\mathrm{grad}_{y}\nu_{j}})_{\alpha} \simeq \frac{\delta\nu_{j}}{\delta y_{\alpha}} \simeq \frac{\Delta^{1\alpha}_{jj}(\vec{y})}{8\pi^2\nu_{oj}(\vec{y}).\delta y_{\alpha}} \qquad (A5,8)$$

Dans la méthode d'extrapolation on détermine la valeur de $\nu_j(\vec{y}+\Delta\vec{y})$ à partir de l'équation (A5,8) et de la valeur de $\nu_{oj}(\vec{y})$:

$$\nu_j(\vec{y}+\Delta\vec{y}) = \nu_{oj}(\vec{y}) + (\overrightarrow{\text{grad}_y \nu_j}.\Delta\vec{y}) \qquad \text{(A5,9)}$$

Dans la pratique, la partie irréductible de la zone de Brillouin est divisée en un réseau cubique uniforme de points $\vec{y}_c$ séparés par une distance 2b. Chaque $\vec{y}_c$ est au centre d'un petit cube dans lequel on effectue l'extrapolation pour un nombre fini de points internes. Chaque cube est convenablement pondéré d'après la symétrie de $\vec{y}_c$.

Considérons l'une des fréquences $\nu_{oj}(\vec{y}_c)$ obtenues en $\vec{y}_c$. En général, cette fréquence appartient à une surface de fréquence constante passant par le point $\vec{y}_c$. En introduisant une petite variation $\delta\nu$, on peut trouver une nouvelle surface de fréquence constante à laquelle appartient $\nu_{oj}(\vec{y}_c)+\delta\nu$. Le nombre de fréquences situées entre $\nu_{oj}(\vec{y}_c)$ et $\nu_{oj}(\vec{y}_c)+\delta\nu$ est proportionnel au volume délimité par ces deux surfaces. Nous supposerons que l'extrapolation linéaire est valable dans tout petit cube ; les surfaces de fréquence constante sont alors remplacées par des plans parallèles, perpendiculaires à $(\overrightarrow{\text{grad}_y \nu_j})_{\vec{y}=\vec{y}_c}$. Le volume élémentaire dV compris entre deux tels plans successifs, proportionnel au nombre de fréquences comprises entre ν_j et $\nu_j+\delta\nu$, quand $\delta\nu$ tend vers zéro, peut être approximé par :

$$dV = S.\delta y \qquad \text{(A5,10)}$$

où S est l'aire du plan délimité par le cube, (S est appelé aire efficace) et δy est l'épaisseur de l'élément de volume.

La question est de savoir comment varie l'aire efficace lorsque un plan de normale donnée pénètre à travers le cube. Soient ℓ_1, ℓ_2 et ℓ_3 les cosinus directeurs du gradient dans l'équation (A5,8) ; nous pouvons supposer que :

$$\ell_1 \geq \ell_2 \geq \ell_3 \geq 0 \qquad \text{(A5,11)}$$

Soient aussi w la distance d'un tel plan au point $\vec{y}_c$ et S(w) l'aire efficace correspondante. L'hypothèse d'extrapolation linéaire à partir de $\vec{y}_c$ implique que :

$$S(-w) = S(w) \qquad \text{(A5,12)}$$

de sorte que nous devons examiner l'une des moitiés du cube ; nous choisissons arbitrairement la moitié pour laquelle $w > 0$. Les distances des quatre sommets du demi-cube au plan passant par le centre du cube sont alors :

$$\begin{aligned} w_1 &= b.(\ell_1-\ell_2-\ell_3) \\ w_2 &= b.(\ell_1-\ell_2+\ell_3) \\ w_3 &= b.(\ell_1+\ell_2-\ell_3) \\ w_4 &= b.(\ell_1+\ell_2+\ell_3) \end{aligned} \qquad \text{(A5,13)}$$

où 2b est la longueur de l'arête du cube. Il est clair que nous devons examiner le comportement de S(w) quand w varie dans les domaines définis par (w_{i-1},w_i) des relations (A5,13). Dans le premier domaine $(0,w_1)$ on a deux possibilités suivant le signe de $(\ell_1-\ell_2-\ell_3)$. Si le signe est positif, l'aire efficace est celle d'un parallélogramme d'aire :

$$\left.\begin{aligned} S(w) &= 4b^2/\ell_1 \qquad \text{(A5,14)} \\ \text{pour } \ell_1 &\geq \ell_2+\ell_3 \\ (0 \leq w &\leq w_1) \end{aligned}\right]$$

si le signe est négatif, l'aire efficace est celle d'un hexagone avec :

$$\left.\begin{aligned} S(w) &= [\ell_1\ell_2\ell_3]^{-1}[2b^2(\ell_1\ell_2+\ell_2\ell_3+\ell_3\ell_1)-(w^2+b^2)] \qquad \text{(A5,15)} \\ \text{pour } \ell_1 &< \ell_2+\ell_3 \\ (0 \leq w &\leq w_1) \end{aligned}\right]$$

Pour le domaine (w_1,w_2) l'aire efficace est celle d'un pentagone avec :

$$S(w) = [\ell_1\ell_2\ell_3]^{-1}[2b^2(3\ell_2\ell_3+\ell_1\ell_2+\ell_3\ell_1)-bw(-\ell_1+\ell_2+\ell_3)-1/2(w^2+b^2)] \qquad (A5,16)$$

Pour le domaine (w_2,w_3) l'aire efficace est celle d'un quadrilatère avec :

$$S(w) = 2[\ell_1\ell_2\ell_3]^{-1}[b^2\ell_3(\ell_1+\ell_2)-bw\ell_3] \qquad (A5,17)$$

Finalement, pour le domaine (w_3,w_4) l'aire efficace est celle d'un triangle avec :

$$S(w) = [2\ell_1\ell_2\ell_3]^{-1}[b(\ell_1+\ell_2+\ell_3)-w]^2 \qquad (A5,18)$$

Ces expressions ainsi que leurs dérivées sont toutes continues aux limites des domaines respectifs de sorte que l'intégrale de S(w) dans la réunion de ces domaines engendre le volume du cube. L'équation (A5,12) implique que la fonction S(w) est paire de sorte que pour $w < 0$ on peut remplacer w par sa valeur absolue. La figure (A5,1) montre schématiquement le comportement typique de S(w) quand w varie dans différents domaines.

La partie gauche de la figure correspond à l'équation (A5,14) et la partie droite à l'équation (A5,15). La variation de la fréquence ν obtenue de $\nu_{oj}(\vec{y}_c)$ par extrapolation dans le cube est donnée par :

$$\nu = \nu_{oj}(\vec{y}_c) \pm w|\overrightarrow{\text{grad}_y \nu_j}|_{\vec{y}=\vec{y}_c} \qquad (A5,19)$$

où :

$$0 \leq w \leq w_4$$

Afin de construire $g(\nu)$, définissons une fonction $g(j,\vec{y}_c;\nu)$ qui est la distribution des fréquences obtenues de $\nu_{oj}(\vec{y}_c)$ par extrapolation dans le cube centré en $\vec{y}_c$. En supposant

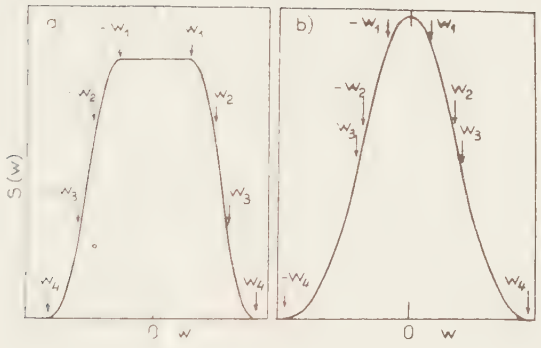


Figure A5,1

Comportement typique de l'aire efficace S(w) d'un cube en fonction de la distance w du plan secteur au centre du cube. Le cas (a) représente $\ell_1 > \ell_2 + \ell_3$ *et le cas (b) représente* $\ell_1 < \ell_2 + \ell_3$ *(voir aussi le texte)*

que la densité des fréquences dans l'espace réciproque est constante nous obtenons :

$$g(j,\vec{y}_c;\nu)d\nu = CW_{y_c} S(w)dw \qquad \text{(A5,20)}$$

$$\text{pour } \nu_{oj} - w_4 |\overrightarrow{\text{grad } \nu_j}|_{\vec{y}_c} < \nu < \nu_{oj} + w_4 |\overrightarrow{\text{grad } \nu_j}|_{\vec{y}_c}$$

$$= 0 \text{ partour ailleurs}$$

où ν et w sont reliés par l'équation (A5,19). W_{y_c} est le facteur de pondération associé à la symétrie de $\vec{y}_c$ et C est un nombre arbitraire constant dans toute la zone de Brillouin. La fonction complète $g(\nu)$ est alors donnée par :

$$g(\nu) = \sum_{j,\vec{y}_c} g(j,\vec{y}_c;\nu) \qquad \text{(A5,21)}$$

où la sommation s'étend sur toutes les valeurs propres et tous les cubes. En pratique, l'intervale total des fréquences est divisé en très petits invervales $(\nu,\nu+d\nu)$ de sorte que $g(\nu)$ soit un histogramme avec un grand nombre de canaux. Alors que dans la méthode de l'échantillonnage on doit indiquer le nombre de points y_c considérés, dans le cas de la présente méthode un tel nombre n'a pas de sens étant donné que toute la zone de Brillouin contribue à l'histogramme de $g(\nu)$.

Nous avons employé cette méthode d'extrapolation pour le calcul de $g(\nu)$ des deux phases α et β de l'alliage Cu-Zn.

APPENDICE A6

DESCRIPTION DE L'ALGORITHME DE MARQUARDT POUR L'ESTIMATION DE PARAMETRES NON LINEAIRES PAR MOINDRES CARRES

L'algorithme de Marquardt[99] pour l'estimation de paramètres non linéaires par moindres carrés est une combinaison de la méthode de linéarisation par développement de Taylor et de la méthode du gradient le plus abrupt[100], basée sur le principe du voisinage maximum[99]. Cette méthode combine les avantages de chacune des deux autres, tout en évitant leurs inconvénients. En effet, la méthode du développement de Taylor très fréquemment diverge alors que la méthode du gradient le plus abrupt converge très lentement.

La position du problème est la suivante : supposons que le modèle à adapter aux données (expérimentales) s'exprime par :

$$E(y) = f(x_1, x_2, \ldots, x_m; \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_k) \qquad (A6,1)$$

$$= f(x, \beta)$$

où $x_1, x_2, \ldots, x_m$ sont les variables indépendantes, $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_k$ les paramètres et $E(y)$ la valeur observée de la variable dépendante y. Les données seront désignées par :

$$(Y_i, X_{1i}, X_{2i}, \ldots, X_{mi}) \quad i = 1,2,\ldots,n \qquad (A6,2)$$

Le problème consiste à calculer une estimation des paramètres β qui minimise la quantité :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} |Y_i - \hat{Y}_i|^2$$

$$= \| \underset{\sim}{Y} - \underset{\sim}{\hat{Y}} \|^2 \qquad (A6,3)$$

où $\hat{Y}_i$ est la valeur de y prédite par (A6,1) pour le i-ième point.

On sait que lorsque f est une fonction linéaire des paramètres :, les contours de : constant sont des ellipsoïdes alors que si f n'est pas linéaire les contours sont distordus. Cependant, même avec des modèles non linéaires les contours sont presque elliptiques dans le voisinage immédiat du minimum de Φ.

. La méthode du développement de Taylor :

Cette méthode est aussi connue sous le nom de méthode de Gauss ou de Gauss-Newton. Elle consiste à développer la fonction f en gardant les seuls termes linéaires :

$$< Y(\underset{\sim}{X}_i, \underset{\sim}{b} + \underset{\sim}{\delta}_t) > = f(\underset{\sim}{X}_i, \underset{\sim}{b}) + \sum_{j=1}^{k} \left(\frac{\partial f_i}{\partial b_j}\right) (\delta_t)_j \qquad (A6,4)$$

ou

$$< \underset{\sim}{Y} > = \underset{\sim}{f}_o + \underset{\sim\sim}{P}\underset{\sim}{\delta}_t \qquad (A6,4a)$$

Dans la relation (A6,4) β est remplacé par b, la valeur convergée de b étant l'estimation par moindres carrés de β. Le vecteur $\underset{\sim}{\delta}_t$ est une petite correction de $\underset{\sim}{b}$; l'indice inférieur t signifie que $\underset{\sim}{\delta}$ est calculé d'après le développement de Taylor. Le symbole < > distingue les prédictions obtenues par le modèle de linéarisation de celles obtenues par la méthode de Marquardt. La valeur de Φ prédite par la relation (A6,4) est alors :

$$< \Phi > = \sum_{i=1}^{n} |Y_i - < Y_i >|^2 \qquad (A6,5)$$

Les corrections $\underset{\sim}{\delta}_t$ apparaissent linéairement dans (A6,4), par conséquent, on peut les calculer facilement en posant $\partial <\Phi> / \partial \delta_j = 0$ pour tout j. Ainsi les $\underset{\sim}{\delta}_t$ sont solutions de l'équation suivante :

$$\underset{\sim\sim}{A}\underset{\sim}{\delta}_t = \underset{\sim}{g} \qquad (A6,6)$$

où

$$\underset{\sim}{A}^{[kxk]} = \underset{\sim}{P}^t \underset{\sim}{P} \qquad (A6,7)$$

l'indice supérieur t signifiant la transposition de la matrice. On a aussi :

$$P^{[nxk]} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial b_j} \right) \qquad \begin{matrix} i = 1 \text{ à } n \\ j = 1 \text{ à } k \end{matrix} \qquad \text{(A6,8)}$$

$$\underset{\sim}{g}^{[kx1]} = \left(\sum_{i=1}^{n} (Y_i - f_i) \frac{\partial f_i}{\partial b_j} \right)$$

$$= P^t (Y - f_o) \qquad j = 1 \text{ à } k \qquad \text{(A6,9)}$$

. La méthode du gradient le plus abrupt :

Selon cette méthode on choisit de déplacer les valeurs des paramètres dans la direction de l'opposé du gradient de Φ. Ainsi :

$$\underset{\sim}{g} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial b_1}, \frac{\partial \Phi}{\partial b_2}, \frac{\partial \Phi}{\partial b_3}, \ldots, \frac{\partial \Phi}{\partial b_k} \right)^t \qquad \text{(A6,9a)}$$

La difficulté de cette méthode est sa très lente convergence.

Les difficultés de ces deux méthodes mènent à penser que la détermination des paramètres doit satisfaire certains principes. En premier lieu, toute méthode doit résulter de la détermination d'un vecteur de correction dont la direction doit être telle que son angle avec le vecteur $\underset{\sim}{\delta}_g$ soit inférieur à 90°. Deuxièmement, à cause de la forte élongation de la surface de Φ, dans la plupart des cas, l'angle entre $\underset{\sim}{\delta}_t$ et $\underset{\sim}{\delta}_g$ est supérieur à 90°. Ces deux remarques imposent le choix de la direction du vecteur de correction avant même de déterminer la grandeur de celui-ci. Dans l'algorithme de Marquardt, direction et grandeur sont déterminées simultanément.

Nous n'allons pas entrer dans le détail de la démonstration de Marquardt. Nous exposerons les théorèmes de base sans en donner la démonstration et nous expliquerons l'algorithme proprement dit.

THEOREME 1 : Soit $\lambda \geq 0$ une quantité arbitraire. Supposons que

$\underset{\sim}{\delta}_o$ satisfasse l'équation :

$$(\underset{\sim}{A} + \lambda \underset{\sim}{I})\underset{\sim}{\delta}_o = \underset{\sim}{g} \qquad \text{(A6,10)}$$

Alors $\underset{\sim}{\delta}_o$ minimise $<\Phi>$ sur la sphère dont le rayon $\|\underset{\sim}{\delta}\|$ satisfait la relation $\|\delta\|^2 = \|\delta_o\|^2$.

THEOREME 2 : Soit $\delta(\lambda)$ la solution de (A6,10) pour une valeur donnée de λ. Alors $\|\delta(\lambda)\|^2$ est une fonction continue décroissante de λ telle que pour $\lambda \to \infty$, $\|\delta(\lambda)\|^2 \to 0$.

THEOREME 3 : Soit γ l'angle entre $\underset{\sim}{\delta}_o$ et $\underset{\sim}{\delta}_g$. Alors γ est une fonction continue monotone décroissante de λ telle que si $\lambda \to \infty$, $\gamma \to 0$. Puisque $\underset{\sim}{\delta}_g$ est indépendant de λ, $\underset{\sim}{\delta}_o$ tourne vers $\underset{\sim}{\delta}_g$ lorsque $\lambda \to \infty$.

L'étape suivante consiste en la définition d'une matrice $\underset{\sim}{A}$ renormalisée notée $\underset{\sim}{A}^*$ et un vecteur $\underset{\sim}{g}$ renormalisé noté $\underset{\sim}{g}^*$:

$$\underset{\sim}{A}^* = (a^*_{jj'}) = \left(\frac{a_{jj'}}{\sqrt{a_{jj}}.\sqrt{a_{j'j'}}}\right) \qquad \text{(A6,11)}$$

$$\underset{\sim}{g}^* = (g^*_j) = \left(\frac{g_i}{\sqrt{a_{jj}}}\right) \qquad \text{(A6,12)}$$

puis à résoudre pour la correction de développement de Taylor, $\underset{\sim}{\delta}^*_t$, l'équation :

$$\underset{\sim}{A}^* \underset{\sim}{\delta}^*_t = \underset{\sim}{g}^* \qquad \text{(A6,13)}$$

pour obtenir les éléments du vecteur $\underset{\sim}{\delta}$:

$$\delta_j = \delta^*_j / \sqrt{a_{jj}} \qquad \text{(A6,14)}$$

. Construction de l'algorithme :

La ligne générale de l'algorithme est maintenant claire. Durant la r-ième itération on construit l'équation :

$$(A^{*(r)} + \lambda^{(r)} \underset{\sim}{I}) \underset{\sim}{\delta}^{*(r)} = \underset{\sim}{g}^{*(r)} \qquad \text{(A6,15)}$$

dont la solution donne le vecteur $\underset{\sim}{\delta}^{*(r)}$. L'équation (A6,14) détermine alors le vecteur $\underset{\sim}{\delta}^{(r)}$. Le nouveau vecteur d'essai :

$$\underset{\sim}{b}^{(r+1)} = \underset{\sim}{b}^{(r)} + \underset{\sim}{\delta}^{(r)} \qquad \text{(A6,16)}$$

donnera une nouvelle somme des carrés des écarts $\Phi^{(r+1)}$. Une condition importante est de choisir $\lambda^{(r)}$ tel que :

$$\Phi^{(r+1)} < \Phi^{(r)} \qquad \text{(A6,17)}$$

D'après les théorèmes précédents, il est clair qu'il existe toujours des valeurs de $\lambda^{(r)}$ suffisamment grandes telles que (A6,17) soit satisfaite, sauf si $\underset{\sim}{b}^{(r)}$ est déjà sur un minimum de Φ.

A chaque itération, nous désirons minimiser Φ dans le voisinage approximativement maximum sur lequel la fonction linéarisée représentera suffisamment bien la fonction non linéaire. Par conséquent, la stratégie du choix de $\lambda^{(r)}$ consiste à choisir de petites valeurs de $\lambda^{(r)}$ chaque fois que les conditions sont telles que la série de Taylor non modifiée convergerait correctement. Ceci est particulièrement utile vers les dernières itérations lorsque les paramètres conduisent à un point voisin du minimum où les contours de Φ sont asymptotiquement elliptiques. De grandes valeurs de $\lambda^{(r)}$ seront utilisées seulement quand il faudra satisfaire la relation (A6,17).

Le détail de la stratégie est donc le suivant :

Soit $\nu > 1$.
Soit $\lambda^{(r-1)}$ la valeur provenant de l'itération précédente ; au début $\lambda^{(o)} = 10^{-2}$ par exemple.
On calcule $\Phi(\lambda^{(r-1)})$ et $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu)$.

1) Si $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) < \Phi^{(r)}$ on pose $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}/\nu$

2) Si $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) > \Phi^{(r)}$ et $\Phi(\lambda^{(r-1)}) < \Phi^{(r)}$, $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}$

3) Si $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) > \Phi^{(r)}$ et $\Phi(\lambda^{(r-1)}) > \Phi^{(r)}$, alors on augmente λ par multiplications successives par ν jusqu'à une valeur w pour laquelle $\Phi(\lambda^{(r-1)}\nu w) < \Phi^{(r)}$, $\lambda^{(r)}$ sera alors égal à $\lambda^{(r-1)}\nu w$.

Cet algorithme permet d'obtenir toujours un bon voisinage. L'itération est considérée comme ayant convergé si :

$$\frac{|\delta_j^{(r)}|}{\cdot + b_j^{(r)}|} < \epsilon$$

quel que soit j, pour un $\epsilon > 0$ suffisamment petit (par exemple 10^{-5}) et pour un τ petit (par exemple 10^{-3}). Le choix de ν est arbitraire ; la valeur 10 a été prouvée suffisamment bonne.

Cette méthode d'estimation des paramètres non linéaires du " shell model " pour la dynamique du réseau de CuCl, ainsi que d'autres applications, nous ont donné entière satisfaction.

APPENDICE A7

RESUME DE L'APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES AUX MODES DE VIBRATION DES CRISTAUX DANS L'ESPACE RECIPROQUE

L'interprétation des spectres de diffusion Raman ou d'absorption infrarouge sera facilitée si l'on dispose d'une méthode qui permet de déterminer systématiquement à quelles représentations irréductibles du groupe spatial étudié correspondent les divers modes de vibration, lorsque le vecteur d'onde $\vec{y}$ se trouve en un point de symétrie de la zone de Brillouin. Ces points de symétrie sont souvent des points critiques, où la fonction de distribution des fréquences de vibration est maximale ou présente des discontinuités.

Nous allons montrer que, par une simple extension aux cristaux de méthodes employées dans les cas moléculaires, on peut atteindre le but visé lorsque les tables de caractères des groupes sont disponibles.

Représentation des groupes d'espace :

Soit G le groupe spatial des opérations de recouvrement d'un cristal, qui peuvent être mises généralement sous la forme $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ où R décrit une rotation (propre ou impropre), $\vec{t}$ une translation du réseau ($\vec{t} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 + t_3\vec{a}_3$, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ les vecteurs primitifs du réseau) et τ_R une translation fractionnaire. Soit $\vec{y}$ un vecteur d'onde défini dans le réseau réciproque construit sur les trois translations primitives $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ telles que $\vec{a}_i.\vec{b}_j = \delta_{ij}$.

On appelle groupe du vecteur d'onde $\vec{y}$ le groupe $G_{\vec{y}}$ composé de l'ensemble des opérations $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ de G dont la partie qui décrit une rotation R laisse $\vec{y}$ invariant ou le transforme en un vecteur équivalent, c'est-à-dire $R\vec{y} = \vec{y} + \vec{Y}_q$ où $\vec{Y}_q = q_1\vec{b}_1 + q_2\vec{b}_2 + q_3\vec{b}_3$ (q_1, q_2, q_3 entiers) est un vecteur du

réseau réciproque.

Soit τ le sous-groupe invariant abélien des translations $(E,\vec{t})$ dont les représentations, toutes unidimensionnelles, ont pour expression $\exp(i2\pi\vec{y}.\vec{t})$.

Dans les groupes symmorphiques (sans translations fractionnaires) on sait que les caractères des représentations irréductibles de $G_{\vec{y}}$: $\chi_{\vec{y}}^{(m)}(R,\vec{t})$ s'expriment par :

$$\chi_{\vec{y}}^{(m)}(R,\vec{t}) = \exp(i2\pi\vec{y}.\vec{t})\,\chi^{(m)}(R) \qquad (A7,1)$$

où $\chi^{(m)}(R)$ est le caractère de la m-ième représentation irréductible du groupe ponctuel $g_{\vec{y}}$ composé par les opérations $(R,0)$ de $G_{\vec{y}}$. Les caractères des représentations de $G_{\vec{y}}$ sont connus lorsque l'on connaît ceux de $g_{\vec{y}}$.

Dans le cas des groupes possédant des translations fractionnaires, on sait qu'à l'intérieur de la zone de Brillouin la relation (A7,1) reste valable, avec R remplacé par $(R,\vec{t}_R)$; mais si l'extrémité de $\vec{y}$ est à la surface de la zone, on doit considérer, au lieu de $g_{\vec{y}}$, un groupe d'ordre plus élevé : le groupe facteur $G_{\vec{y}}/T_{\vec{y}}$, où $T_{\vec{y}}$ est un sous-groupe du groupe des translations composé des opérations $(E,\vec{t})$ telles que $\exp(i2\pi\vec{y}.\vec{t}) = 1$. Les caractères associés à ces translations dans une représentation quelconque de $G_{\vec{y}}$ sont les mêmes que le caractère associé à l'opération identité $(E,0)$. On n'a donc besoin que des tables de caractères $\chi_{\vec{y}}^{(m)}(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ du groupe facteur $G_{\vec{y}}/T_{\vec{y}}$. Elles sont connues pour un certain nombre de groupes.

Dans les deux cas, si $\chi_{\vec{y}}(R,t+\vec{\tau}_R)$ est le caractère de la représentation réductible de $G_{\vec{y}}$ définie par les vibrations des atomes du cristal pilotées par le vecteur d'onde $\vec{y}$, la réduction de la représentation en ses composantes irréductibles sera donnée par la formule usuelle :

$$n_{\vec{y}}^{(m)} = \frac{1}{gN}\sum_{R,t}\chi_{\vec{y}}^{(m)}(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)^{*}\,\chi_{\vec{y}}(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R) \qquad (A7,2)$$

$n_{\vec{y}}^{(m)}$ est le nombre de fois où la m-ième représentation irréductible de $G_{\vec{y}}$ apparaît dans la décomposition, gN l'ordre du groupe $G_{\vec{y}}$. (Dans les groupes symmorphiques, g sera l'ordre de

$g_{\vec{y}}$ et N l'ordre du groupe des translations). Le problème à résoudre est le calcul des caractères $\chi(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$.

Méthode de calcul des caractères :

Pour calculer le caractère associé à l'opération $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ de $G_{\vec{y}}$ dans la représentation réductible définie par les oscillations atomiques pilotées par le vecteur d'onde $\vec{y}$, nous exprimerons les déplacements des atomes par leurs coordonnées cartésiennes et nous considérerons l'effet d'une opération de symétrie sur ces déplacements, tel qu'il est défini dans les problèmes moléculaires.

La position instantanée d'un atome du cristal est repérée à partir d'une origine donnée par la somme des trois vecteurs $\vec{x}^m + \vec{x}^j + \vec{u}(^m_j)$, qui donnent respectivement la position de la maille m, la situation à l'équilibre de l'atome j dans la maille et l'élongation $\vec{u}(^m_j)$ à partir de la position d'équilibre :

$$\vec{x}^m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3,\quad \vec{x}^j = j_1\vec{a}_1 + j_2\vec{a}_2 + j_3\vec{a}_3$$

Si une opération de symétrie $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ transporte la position moyenne $\vec{x}(^m_j)$ de l'atome (^m_j) sur la position moyenne $\vec{x}(^M_J)$ de l'atome (^M_J), on a :

$$\vec{x}(^M_J) = (R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)\vec{x}(^m_j) = R\vec{x}(^m_j)+\vec{t}+\vec{\tau}_R \qquad (A7,3)$$

d'où $$(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)\left[\vec{x}(^m_j)+\vec{u}(^m_j)\right] = \vec{x}(^M_J)+\vec{u}'(^M_J)$$

On posera par définition :

$$\vec{u}(^M_J) \xrightarrow{(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)} \vec{u}'(^M_J) = \underset{\sim}{R}\vec{u}(^m_j) \qquad (A7,4)$$

$\underset{\sim}{R}$ est la matrice (3 x 3) associée à la rotation R. En développant, on trouve :

$$u'_\alpha(^M_J) = \sum_\beta R_{\alpha\beta}u_\beta(^m_j) \qquad (A7,5)$$

En dynamique cristalline, les déplacements atomiques sont développés en ondes planes et l'on pose :

$$\sqrt{m_j}\,u_\alpha\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right) = w_\alpha\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{y}} \exp(-i2\pi\vec{y}.\vec{x}\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right))W_\alpha^j(\vec{y}) \qquad \text{(A7,6)}$$

où la somme porte sur les N vecteurs d'onde permis, à l'intérieur et à la surface de la zone de Brillouin, lorsque le cristal étudié est assujetti aux conditions cycliques. N est égal au nombre de mailles du cristal, m_j est la masse de l'atome j.

La formule (A7,6) peut être inversée en :

$$W_\alpha^j(\vec{y}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} \exp(i2\pi\vec{y}.\vec{x}\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right))w_\alpha\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{(A7,7)}$$

On sait qu'avec ces nouvelles variables $W_\alpha^j(\vec{y})$, les équations du mouvement se séparent en N systèmes, un pour chaque valeur permise de $\vec{y}$; elles conduisent à la résolution d'équations séculaires de dimension 3n, si n est le nombre d'atomes dans la maille primitive, et qui donnent 3n fréquences $\omega_r(\vec{y})$ non nécessairement toutes distinctes.

Nous sommes ainsi amenés à étudier l'effet d'une opération de symétrie du milieu cristallin sur les 3n variables introduites par la relation (A7,7). Si l'opération transporte la position $\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right)$ sur la position $\left(\begin{smallmatrix}M\\J\end{smallmatrix}\right)$ on a :

$$W_\alpha^J(\vec{y}) \xrightarrow{(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)} W'^J_\alpha(\vec{y})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{M} \exp(i2\pi\vec{y}.\vec{x}\left(\begin{smallmatrix}M\\J\end{smallmatrix}\right))w'_\alpha\left(\begin{smallmatrix}M\\J\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{(A7,8)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \exp(i2\pi\vec{y}.\vec{x}\left(\begin{smallmatrix}M\\J\end{smallmatrix}\right)) \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} w_\beta\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} \exp\left[i2\pi\vec{y}.(R\vec{x}\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right)+\vec{t}+\vec{\tau}_R)\right] \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} w_\beta\left(\begin{smallmatrix}m\\j\end{smallmatrix}\right)$$

en tenant compte des relations (A7,3) et (A7,5). Les sommes sur M ou m sont équivalentes, car elles portent sur les N mailles du volume générateur du cristal cyclique.

La relation (A7,8) peut s'écrire :

$$W'^{J}_{\alpha}(\vec{y}) = \exp[i2\pi\vec{y}.(\vec{t}+\vec{\tau}_R)] \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \left[\frac{1}{N}\sum_{m} \exp(i2\pi R^{-1}\vec{y}.\vec{x}(\tfrac{m}{j}))w_{\beta}(\tfrac{m}{j})\right]$$

puisque le produit scalaire $\vec{y}.R\vec{x}$ peut s'écrire $R^{-1}\vec{y}.\vec{x}$; d'où :

$$W'^{J}_{\alpha}(\vec{y}) = \exp[i2\pi\vec{y}.(\vec{t}+\vec{\tau}_R)] \sum_{\beta} R^{Jj}_{\alpha\beta} W^{j}_{\beta}(R^{-1}\vec{y}) \qquad (A7,9)$$

Le résultat obtenu en (A7,9) suggère que nous attachions une attention particulière aux opérations $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ dont la partie (R,0) conserve le vecteur $\vec{y}$ ou le transforme en un vecteur équivalent $\vec{y} + \vec{Y}_q$; elles forment le groupe $G_{\vec{y}}$ précédemment défini.

Dans le groupe $G_{\vec{y}}$, les 3n variables $W^{J}_{\alpha}(\vec{y})$, où J = 1,2,... n et α = 1,2,3, se transforment les unes dans les autres et définissent une représentation de ce groupe. En particulier, on voit que l'opération $(E,\vec{t})$ du groupe des translations transforme W^{J}_{α} en :

$$W^{J}_{\alpha} \xrightarrow{(E,\vec{t})} W'^{J}_{\alpha} = \exp(i2\pi\vec{y}.\vec{t})W^{J}_{\alpha}$$

ce qui montre que les nouvelles variables appartiennent à la représentation réductible $\Gamma_{\vec{y}}$ du groupe des translations.

Les W^{J}_{α} peuvent être disposées en matrice colonne ; les $R^{Jj}_{\alpha\beta}$ sont les éléments d'une matrice (3n x 3n) formés de blocs R^{Jj} (3 x 3) et seules sont différentes de zéro les sous-matrices R^{Jj} qui correspondent pour l'opération $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ au transport de la position moyenne j sur la position moyenne J.

Enfin, d'après (A7,7), on voit que, si :

$$R^{-1}\vec{y} = \vec{y} + \vec{Y}_q$$

$$W^{j}_{\alpha}(R^{-1}\vec{y}) = \exp(i2\pi\vec{Y}_q.\vec{x}^{j})W^{j}_{\alpha}(\vec{y}) \qquad (A7,10)$$

puisque :

$$\vec{Y}_q.\vec{x}^m = q_1 m_1 + q_2 m_2 + q_3 m_3 = \text{entier}$$

Connaissant l'effet d'une opération de $G_{\vec{y}}$ sur les variables $W_\alpha^j(\vec{y})$, le caractère associé à l'opération $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ de $G_{\vec{y}}$ s'obtient aisément. Il convient de distinguer deux cas :

a) A l'intérieur de la zone de Brillouin $R^{-1}\vec{y} = \vec{y}$.

Il suffit alors de compter, pour une opération $(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R)$ de $G_{\vec{y}}$, le nombre U_R de positions j qui restent des positions j, de multiplier ce nombre par $(\pm 1 + \cos\psi_R)$ qui représente la trace de la sous-matrice R^{jj} et enfin de multiplier le résultat par $\exp[i2\pi\vec{y}.(\vec{t}+\vec{\tau}_R)]$, d'où :

$$\chi_{\vec{y}}(R,\vec{t}+\vec{\tau}_R) = \exp[i2\pi\vec{y}.(\vec{t}+\vec{\tau}_R)]U_R(\pm 1+\cos\psi_R) \qquad (A7,11)$$

b) A la surface de la zone de Brillouin :

Pour certaines opérations de $G_{\vec{y}}$ on peut avoir : $R^{-1}\vec{y} = \vec{y} + \vec{Y}_q$ alors, à cause du facteur supplémentaire $\exp(i2\pi\vec{Y}_q.\vec{x}^j)$ qui s'introduit pour ces équations, et qui dépend de j, on ne peut pas condenser le calcul du caractère dans une formule analogue à (A7,11). Il faut considérer les positions j qui restent des positions j et utiliser la formule (A7,9).

Ce bref résumé de l'application de la théorie des groupes retrace la méthode employée en détail pour la structure blende et qui a permis en particulier de donner les relations (IV.4.1) à (IV.4.5) ainsi que les formes réduites de la matrice dynamique pour les points et les directions de symétrie considérés dans l'espace réciproque.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 BORN M. et HUANG K. - " Dynamical Theory of Crystal Lattices ", Oxford University Press (1954).

2 BORN M. et THOMPSON J.H.C.- Proc. Roy. Soc., A147, 594 (1934).

3 EWALD P.P. - Ann. Phys. Lpz.,(4) 64, 253 (1921).

4 HUANG K. - Phil. Mag., 40, 733 (1949).

5 BROCKHOUSE B.N. et IYENGAR P.K. - Phys. Rev., 111, 747 (1958). WOODS A.D.B., COCHRAN W. et BROCKHOUSE B.N. - Phys. Rev., 119, 980 (1960).

7 HERMAN F. - J. Phys. Chem. Solids, 8, 405 (1959).

8 LYDDANE R.H. et HERZFELD K.F. - Phys. Rev., 54, 846 (1938).

9 COCHRAN W. - Proc. Roy. Soc., A253, 260 (1959).

10 DICK B.G. et OVERHAUSERA W. - Phys. Rev., 112, 90 (1958).

11 TOLPYGO K.B. et MASHKEVITCH V.S. - Sov. Phys. JETP, 5, 435 (1957).

12 MASHKEVITCH V.S. - Sov. Phys. Solid State, 2, 2345 (1961).

13 PEKAR S.L. - " Studies in the electronic theory of crystals ", Moscou et Léningrad G.I.T.T.L. (1951).

14 KELLERMANN E.W. - Phil. Trans., A238, 513 (1940).

15 COCHRAN W. - Adv. Phys., 9, 387 (1960).

16 DELAUNAY J. - Sol. State Phys., 2, 219 (1956).

17 SZIGETI B. - Proc. Roy. Soc., A204, 51 (1950).

18 HERPIN A. - J. Phys. Radium, 14, 611 (1953).

19 CARABATOS C. - J. Physique, 28, 825 (1967).

20 CARABATOS C., DIFFINE A. et SIESKIND M. - J. Physique, 29, 529 (1968).

21 O'KEEFFE M. - J. Chem. Phys., 39, 1789 (1963).

22 HELTEMES E.C. - Phys. Rev., 141 (1965).

23 PASTRNIAK I. - Optika i Spectroscopiya, 6, 64 (1963).

24 STEKHANOV A.I. et MARKOV Y.F. - F.T.T., 12, 3330 (1969).

25 REYDELLET J. - Thèse de 3e cycle, Paris (1970).

26 GROSS E.F. et KAPLANSKI A.A. - Dokl. Akad. Nauk SSSR, 132, 98 (1960).

27 NIKITINE S., GRUN J.B. et SIESKIND M. - J. Phys. Chem. Solids, 17, 292 (1961).

28 DOLLING G. et WAUGH J.L.T. - " Lattice dynamics " Edit. R.F. Wallis, Pergamon Press (1963).

[29] SCHWAB C. - Thèse, Université de Strasbourg (1970).
[30] NOGUET C., SCHWAB C., SENNETT C., SIESKIND M. et VIEL C. - J. Physique, 26, 317 (1965).
[31] STREITWOLF H.W. - Phys. Stat. Sol., 33, 217 (1969).
[32] MARADUDIN A.A. et VOSKO S.H. - Rev. Mod. Phys., 40, 1 (1968).
WARREN J.L. - Rev. Mod. Phys., 40, 38 (1968).
[33] ELLIOTT R.J. - Phys. Rev., 124, 340 (1961).
[34] HUANG K. - Z. Physik, 171, 213 (1963).
[35] KOVALEV O.V. - " Irreducible representations of the space groups " Gordon and Breach Publishers, New York (1965).
[36] CARABATOS C. - Phys. Stat. Sol., 37, 773 (1970).
[37] WILSON E.B., DECIUS J.C. et CROSS P.C. - " Molecular vibrations " McGraw Hill Inc., New York (1955).
[38] HALLBERG J. et HANSON R.C. - Phys. Stat. Sol., 42, 305 (1970).
[39] BARKER A.S. Jr. - Phys. Rev., 136, 1290 (1964).
[40] ZUCKERWAR A. - Bul. Amer. Phys. Soc., 14, 393 (1960).
[41] GANTMACHER F.R. - " Théorie des Matrices ", Dunod, Paris (1966).
[42] GILLAT G. et DOLLING G. - Phys. Letters, 8, 304 (1964).
[43] GILLAT G. et RAUBENHEIMER L.J. - Phys. Rev., 144, 390 (1966).
[44] BALKANSKI M., NUSIMOVICI M.A. et REYDELLET J. - Sol. State Com., 7, 815 (1969).
[45] DOLLING G. et WOODS A.D.B. - " Thermal Neutron Scattering ", Edit. P.A. EGELSTAFF, Academic Press, New York (1965).
[46] SVENSSON E.C., BROCKHOUSE B.N. et ROWE J.M. - Phys. Rev., 155, 619 (1967).
[47] WOODS A.D.B., BROCKHOUSE B.N., MARCH R.H. et STEWART A.T. - Phys. Rev., 128, 1112 (1962).
[48] GILLAT G. et DOLLING G. - Phys. Rev., 138, 1053 (1965).
[49] HALLMAN E.D. et BROCKHOUSE B.N.- Canad. J. Phys., 47, 1117 (1969).
[50] KOHN W. - Phys. Rev. Letters, 2, 393 (1959).
[51] BARDEEN J. - Phys. Rev., 52, 688 (1937).
[52] PINES D. - " Elementary Excitations in Solids ", Benjamin Inc. New York (1963).
[53] HARRISON W.A. - " Pseudopotentials in the theory of Metals ", Benjamin Inc. New York (1965).
[54] KREBS K. - Phys. Letters, 10, 12 (1964).
[55] KREBS K. - Phys. Rev., 138, 143 (1965).

SQUIRES G.L. - " Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids ", IAEA, Vienne (1963).
RAYNE J.A. - Phys. Rev. , 115, 63 (1959).
LAZARUS D. - Phys. Rev., 76, 545 (1949).
COLE H. et WARREN B.E. - J. Appl. Phys., 23, 335 (1952).
HANSEN M. - " Constitution of Binary Alloys ", McGraw Hill, New York (1958).
61 COWLEY R.A. - Proc. Roy. Soc., A268, 109 (1962), A268, 121 (1962).
62 PLENDL J.N., HADNI A., CLAUDEL J., HENNINGER Y., MORLOT G., STRIMER P. et MANSUR L.C. - Appl. Optics, 5, 397 (1966).
63 HADNI A., BREHAT F., CLAUDEL J. et STRIMER P. - J. Chem. Phys., 49, 471 (1968).
64 HENNINGER Y., MORLOT G. et HADNI A. - J. Physique, 26, 143 (1965).
IWASA S. et BURSTEIN E. - J. Physique, 26, 614 (1965).
CARABATOS C. - C.R. Acad. Sc.Paris, 267,sér. B, 1339 (1968).
CARABATOS C. - C.R. Acad. Sc.Paris, 268,sér. B, 1658 (1969).
TESSMAN J.R., KAHN A.H. et SHOCKLEY W. - Phys. Rev., 92, 890 (1953).
69 SLATER J.C. - " Quantum Theory of Molecules and Solids ", Symmetry and energy bands in crystals, McGraw Hill, New York (1965).
70 PARMENTER R.H. - Phys. Rev. 100, 573 (1955).
71 CARABATOS C. - C.R. Acad. Sc. Paris, 270, sér. B, 1289 (1970).
72 CARABATOS C.et PREVOT B. - C.R. Acad. Sc. Paris, 271B,1062(1970).
73 PREVOT B. et CARABATOS C. - C.R. Acad. Sc. Paris, 272B,432(1971).
74 CARABATOS C. et PREVOT B. - Phys. Stat. Sol. (à paraître).
75 CARABATOS C. - Optics Com., (à paraître).
76 SIESKIND M. et CARABATOS C. - 92ème Congrès National des Sociétés Savantes, Strasbourg et Colmar (1967).
77 CARABATOS C. - Optics Com., 1, 394 (1970).
78 CARABATOS C. et SIESKIND M. - Optics Com., 1, 271 (1970).
79 SCHWAB C., DIFFINE A., KOEHL G., CARABATOS C., SIESKIND M., CALME P. et VIEL C. - J. Physique, 29, 317 (1968).
80 PREVOT B., CARABATOS C., et SIESKIND M. - Phys. Stat. Sol., (à paraître).
81 CARABATOS C., HENNION B., KUNC K, Mme F. MOUSSA et SCHWAB C. - Phys. Rev. Letters, 26, 770 (1971).

ZHILICH A.G. - Vestn. LGU n° 22 (1959).
DAHL J.P. - Quarterly Progress Report n° 52, Solid State and Molecular Theory Group, M.I.T., April (1964), p. 33.
ZACHARIASEN W.H. - " Theory of X-Ray Diffraction in Crystals ", John Wiley and Sons, Inc., New York (1944).
PARMENTER R.H. - Phys. Rev., 100, 573 (1955).
HALLBERG J. et HANSON R.C. - (Communication privée).
INOGOUCHI T., OKAMOTO T. et KOBA M. - Sharp Technical Journal, 12, 59 (1969).
EGELSTAFF P.A. - " Thermal Neutron Scattering ", Academic Press, New York (1965).
MARTIN R. - Phys. Rev. B, 1, 4005 (1970).
NUSIMOVICI M.A. et BIRMAN J.L. - Phys. Rev., 156, 925 (1967).
BROCKHOUSE B.N. - " Phonons and neutron scattering " dans " Phonons and Phonon Interactions ", edit. par T.A. BAK, W.A. Benjamin Inc., New York (1964).
GROSS E.F. et KREINGOLD F.I. - Opt. i Spectroscopia, 10, 417 (1961).
KREINGOLD F.I. - Sov. Phys. Semicond., 2, 226 (1958).
McDEWITT N.T. et BAUN W.L. - Spectrochemica Acta, 20, 799 (1964).
McDEWITT N.T. et DAVIDSON A.D. - J.O.S.A., 55, 209 (1965).
SUCHET J.P. et BAILLY F. - Ann. Chim.,(Paris), 10, 517 (1965).
SINHA S.K. - Phys. Rev., 177, 1256 (1969).
PICK R.M., COHEN M.H., et MARTIN R.M. - Phys. Rev., B, 1, 910 (1970).
TOYA T. - J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 6, 183 (1958).
BAYM G. - Ann. Phys., (N.Y.) 14, 1 (1961).
SHAM L.J., Proc. Roy. Soc. (London) A283, 33 (1965).
VOSKO S.H., TAYLOR R. et KEECH G.H. - Can. J. Phys., 43, 1187 (1965).
TOLPYGO K.B. - Fiz. Tverd. Tela, 3, 943 (1961) (trad. anglaise Soviet Phys. Solid State, 3, 685 (1961)).
GLISS B. et BILZ H. - Phys. Rev. Letters, 21, 884 (1968).
MARADUDIN A.A., MONTROLL E.W. et WEISS G.H. - dans " Solid State Physics ", edit. par Seitz F. et Turnbull D. (Acad. Press Inc., New York, 1963), suppl. 3.

[99] MARQUARDT D.W. - J. Soc. Industr. Appl. Math., 11, 431 (1963).
[100] BEREZIN I.S. et ZHIDKOV N.P. - " Computing Methods ", Pergamon Press, Oxford (1965).
[101] BIRMAN J.L. - Phys. Rev., 127, 1093 (1961) et Phys. Rev., 131, 1489 (1963).
[102] SPITZER W.G., KLEINMAN D.A. et WALSH D. - Phys. Rev., 113, 127 (1959).
SPITZER W.G., KLEINMAN D.A. et FROSCH C.J., Phys. Rev., 113, 133 (1959).
[103] FELDMAN D.W., PARKER J.H. Jr., CHOYKE W.J. et PATRICK L. - Phys. Rev., 170, 698 (1968) et Phys. Rev., 173, 787 (1968).
[104] VETELINO J.F. et MITRA S.S. - Phys. Rev., 178, 1349 (1969).
[105] TOLPYGO K.B. - Sov. Phys. Sol. State, 2, 2367 (1960).
[106] EINSPRUCH N.G. et CLAIBORNE L.T. - J. Acoust. Soc.Am., 35, 925 (1963).